

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

岩田 博之

第 1 章 序論 .....	1
1.1. はじめに .....	1
1.2. 透過電子顕微鏡を用いた構造解析 .....	2
1.2.1. 透過電子顕微鏡法の現状 .....	2
1.2.2. TEM による格子欠陥の解析手法の進展と課題 .....	5
1.3. 半導体結晶の加工技術と欠陥導入過程 .....	13
1.3.1. イオンビームによる Si 薄膜剥離加工 .....	13
1.3.2. Si 結晶のレーザービーム加工 .....	17
1.3.3. Si 基板上窒化物ヘテロ構造の形成 .....	20
1.4. 本研究の目的と意義 .....	22
1.5. 本論文の構成 .....	23
第 2 章 ショックレー部分転位の STEM による分解 .....	29
2.1. 緒言 .....	29
2.2. CTEM と STEM における回折コントラスト .....	31
2.3. 実験方法 .....	37
2.3.1. 試料 .....	37
2.3.2. 電子顕微鏡と STEM 実験の構成 .....	37
2.4. 結果 .....	40
2.5. まとめ .....	42
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 ..	45
3.1. 緒言 .....	45
3.2. 水素イオン注入剥離法による薄膜作製 .....	45
3.3. 水素イオン注入欠陥と薄膜剥離の関係 .....	48
3.4. 実験方法 .....	51
3.5. 実験結果 .....	52
3.6. プレートレット分布の加熱による変化 .....	55
3.7. 剥離現象の発現効率に与える不純物導入効果 .....	65

3.8. まとめ .....	73
第 4 章 Si 基板上窒化物へテロ構造の転位の生成と消滅 .....	78
4.1. 緒言 .....	78
4.2. 実験方法 .....	79
4.3. PL スペクトル .....	82
4.4. TEM 明視野観察 .....	85
4.5. ウィークビーム暗視野法 .....	87
4.6. GaN における転位の移動 .....	89
4.7. 傾斜成長基板上 GaN における積層欠陥の TEM 観察 .....	92
4.8. まとめ .....	95
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 ...	101
5.1. 緒言 .....	101
5.2. 実験方法 .....	103
5.3. 観察結果 .....	104
5.3.1. 光学顕微鏡 (OM) 観察 .....	104
5.3.2. TEM 観察 .....	104
5.4. 考察 .....	114
5.4.1. 損傷層 I .....	116
5.4.2. 損傷層 II .....	117
5.4.3. 損傷層 0 .....	117
5.5. まとめ .....	118
第 6 章 グライドセット部分転位の積層欠陥エネルギーの温度依存性 ..	120
6.1. 緒言 .....	120
6.2. 実験手順 .....	122
6.3. 結果と考察 .....	123
6.3.1. 広い拡張幅の起源 .....	123
6.3.2. 積層欠陥エネルギーの真性温度依存性 .....	127

6.4. まとめ .....	131
第7章 総括 .....	134
謝辞.....	139
本研究に関する発表 .....	141
I 学術誌等論文.....	141
II 国際会議等発表論文.....	142

# 第 1 章 序論

## 1. 1 はじめに

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。その技術は AI(人工知能)や IoT(インターネットを用いる技術革新)などによる新たなイノベーションによりより豊かで新しい文明を切り開くための原動力と期待されている。さらに地球環境の保全、すなわち低炭素化社会の実現のため、自然エネルギーの発掘や省エネルギーを実現するデバイス・システムの技術革新がなされようとしている。

この革新には Si などの既存材料のみならず、GaN をはじめとする新材料へのマイクロ・ナノ加工技術の高度化が必須であり様々な検討がなされている。この材料プロセスにおいて導入される欠陥はデバイス性能を決める鍵となり、その制御手法の高度化とともに、ナノ構造の評価技術の高度化が要求されている。

本研究ではナノ加工に伴う半導体材料への欠陥の導入・消滅過程を明らかにすることを目的としている。その評価方法としては X 線回折・X 線トポグラフ・赤外分光法等種々の技法がある。その中で最も有力な手法は電子顕微鏡を用いる方法である。この手法は微細領域の拡大像と電子線回折像の取得のみならず、X 線元素分析をはじめ

とする他の分析手法と連携し複合解析システムとして発展を続けている。電子情報技術の発展とともに革新が進む現在の電子顕微鏡を取り巻く環境の中で、本研究では格子像や転位などを直接可視化するための最良の顕微鏡法を取り上げる。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。本論文では、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について述べる。

本章では透過電子顕微鏡を用いたナノ構造解析における課題、イオンビーム・レーザビームを用いたナノ加工における課題、Si 基板上の窒化物ヘテロ構造の形成における課題を示すとともに本研究の目的を述べる。

## 1. 2 透過電子顕微鏡を用いた構造解析

### 1. 2. 1 透過電子顕微鏡法の現状

透過電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy, TEM) はナノマイクロサイズの微細形態を直視することができる手法である [1-3]。その最大の特徴は原子分解能の形態観察が容易なことであるが、評価手法として最も本質的な魅力は、形態観察と並行して局所的に選択した領域の電子回折図形が同時に入手可能なことである。TEM の最

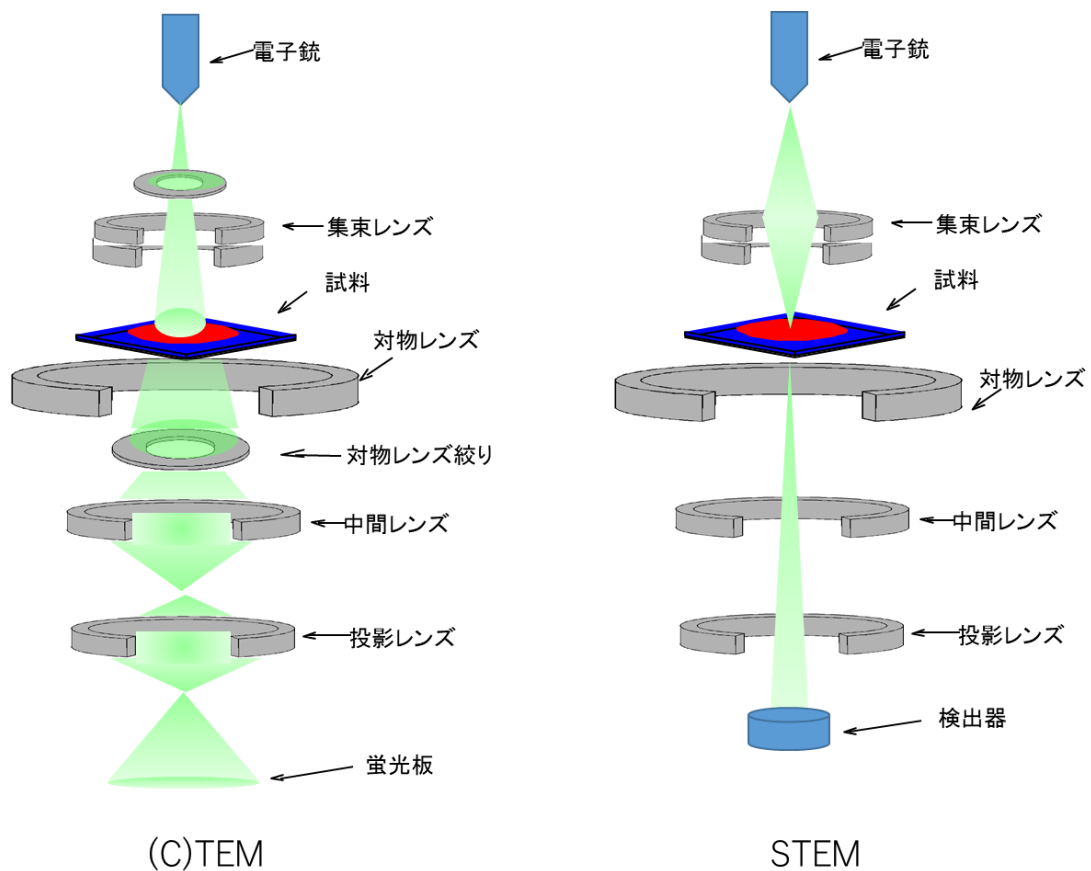


図 1.1 透過電子顕微鏡のレンズ構成の概形図

も基本的な 2 つの機能は顕微鏡法による拡大像の取得と回折図形の取得である [1-8]. この回折図形からは照射領域の結晶性, 結晶構造 (系, 格子定数, 方位) がわかる. ほとんどの TEM には図 1. 1 に示す多段結像レンズ系が導入されており, 微小領域の拡大像とその領域の結晶構造を表わす回折パターンの双方が 1 対 1 に対応づけられ統一的に記録可能である [9-11]. このことにより試料内の nm オーダの微小領域から mm サイズにわたる広いスケールサイズ領域において試料内の構造情報を得ることができ, また結晶内の格子欠陥の観察をはじめとする材料科学の広い分野で TEM が飛躍的に利用されることにつながった.

近年の TEM 鏡体には X 線エネルギー分散型分光 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) や電子エネルギー損失分光 (electron energy-loss spectroscopy, EELS) をはじめとする各種電子分光装置, 検出器, 電子光学素子, 試料移動装置, in-situ 装置, 環境セル等さまざまな装置やデバイスが装備され, 可視化ツールのみでなく微細構造と元素組成等の評価結果と連携し複合的な解析可能なツールとして発展を続けている [1-4,9,10].

現在, 加速電圧 200KV タイプが材料科学分野では標準機として広く普及している. 電子銃タイプは六ホウ化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) フィラメントタイプと電界放出型 (field emission, FE) タイプの 2 種に大別される. FE タイプは  $\text{LaB}_6$  タイプに比べ 100 倍程度高い輝度が得られ, 光源サイズが小さく電子線干渉性が高い, 特にビーム径を 1.0nm 程度から 0.1nm 以下へと一桁以上小さく絞れることは大きな利点である [11].

走査透過電子顕微鏡法 (scanning TEM, STEM) は 1nm 程度以下に絞った電子線プローブを試料上で走査し, 散乱した電子を試料下部の検出器で収集し走査と同期させたディスプレイ上に像を形成する手法である [9,10,11]. 試料厚さの変化によるコントラストの反転現象を抑えることができるので格子欠陥など局所的な結晶構造の変化を明瞭に観測することができる. 分解能はビーム径が小さいほど有利であるため, 1.5nm  $\phi$  程度のビーム径を持つ  $\text{LaB}_6$  タイプに比べ FE タイプ電子銃では 0.1nm 以下のプローブ径が得られ圧倒的に有利となる. 特に近年 STEM 法はレンズの収差補正技術と組み合わ



され飛躍的に分解能を向上させており最新の装置では分解能が 50pm を下回る製品が市販されている [12]. なお, STEM ではない通常の TEM モードにおいては, FE タイプを用いることにより高い輝度は得られることは利点であるが, 分解能に関しては電子銃タイプによる違いよりもレンズまわりのポールピース等の磁界設計によるところが大きく, STEM の場合ほど分解能の差は大きくない. 一方電子線干渉性の高さから結晶欠陥の観察時には必要以上にコントラストが強調されやすい一面がある.

#### 1. 2. 2 TEM による格子欠陥の解析手法の進展と課題

結晶の構造的欠陥を格子欠陥と呼び, 点欠陥すなわち原子空孔あるいは格子間原子は最も基本的な格子欠陥である. これら点欠陥が単独で存在するとき, 電子顕微鏡の分解能が原子レベルを優に達成した現代でもその観察は困難である. これは規則的に配列した結晶格子は原子レベル分解能で容易に観察できるが, 規則的配列から独立していても位置的に不安定な原子レベルの配列不整合を検出することは極めて難しいためである. したがって実際に TEM により観察の対象となる格子欠陥の最小サイズは, 点欠陥が数个以上凝集している点欠陥集合体である. そして転位と呼ばれる線欠陥, 積層欠陥と呼ばれる面欠陥が電子顕微鏡観察の主対象となる.

半導体の結晶欠陥に関する研究は, 構造材料として利用される金属に比べ遅れて発展した. 塑性変形による転位, 積層欠陥の観察から 1970 年代にはウィークビーム暗視野

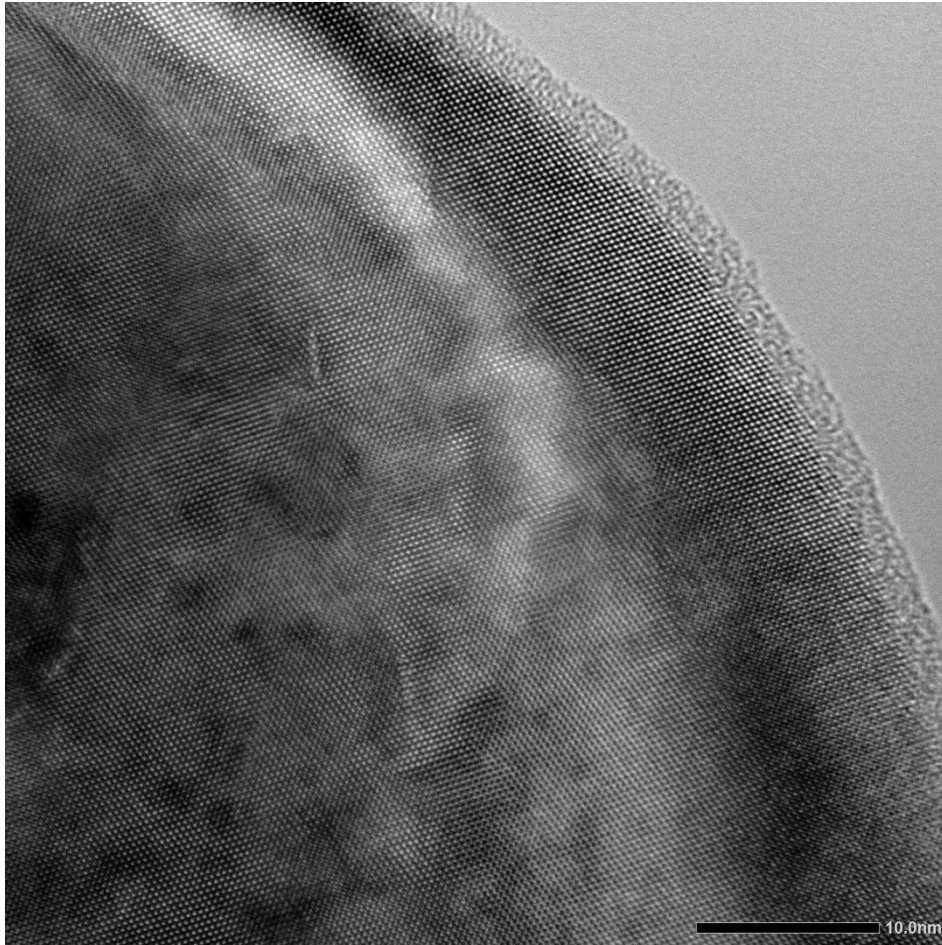


図 1. 2 GaN 薄膜に見られる結晶構造の HRTEM 像 (C 軸方向を JEM-2100Plus 型 TEM にて 50 万倍で撮影, 画像処理およびトリミング無し)

観察法 (weak-beam dark-field method, WBDF 法) [2,5,7,8] が, 1980 年代には高分解能観察法 (high resolution TEM, HRTEM) を用いた格子像, 構造像の観察が利用された [2,7,8,13]. その後電子デバイスの発展に伴いデバイス機能への欠陥が与える影響に関する研究が盛んとなり, 積層膜や超格子など人工結晶の界面の性状研究などにつながった. 以下その特徴を述べる.

#### [HRTEM 法]

近年の先端材料の多くではその性能が, 表面あるいは界面が原子レベルで制御される.

これら材料の構造を評価するためには原子レベルの分解能を持つ HRTEM の利用が不可欠である。HRTEM と呼ばれる数十万倍以上の倍率では、図 1-2 に示すように結晶の格子間隔が直視可能となる。近年急速に普及が進んだ収差補正機能を備えた TEM および STEM では明瞭に原子分解能が得られるため [14]、複雑な化合物の単原子レベルの配列解明など、最先端の新材料開発において強力なツールであり、強い関心を浴びている手法である。HRTEM 法が一部の特別なトレーニングを受けた研究者だけのものではなく、像のシミュレーションを含め各種の画像処理ソフトウェアが容易に利用できるようになって久しい。しかしながら HRTEM 像は多くの場合 3 次元構造の 2 次元への単純な投影にはならない。よって HRTEM で得られた画像から原子レベルの構造情報を正確に抽出し解釈するためには、試料の厚さの制限をはじめ最適な観察・撮影条件の設定、実験的に観察された像とシミュレーション像との比較が今も必要である。

HRTEM による拡大像の倍率は、数 100 万倍程度と極めて高い。しかしながら、半導体工学、金属工学の世界において、材料の機械的・光学的・電気的特性が最も影響を受けるのは nm から  $\mu\text{m}$  サイズの構造であり、結晶材料においては転位をはじめとする各種格子欠陥の性状が材料の特性を決定づける。代表的な線欠陥である転位の場合、試料が Si 単結晶であればその長さは短いものならば数 nm であるが通常  $1\mu\text{m}$  程の長さを持ち、時に数  $\mu\text{m}$  の範囲に広がる。格子分解能を持つ高分解能観察を例に挙げると、Si の [111] 方向の格子間隔は 0.3nm 程度であり、その 1 対の格子間隔を明瞭に捕らえる

ため必要な画素は 10 素子と考える。一方、撮影に用いるカメラの画素数は有限であり上位機種であっても一方向に 4000 素子程度に過ぎないので、解析に堪える画像を取得できる撮影範囲はせいぜい数十 nm の領域に過ぎないことがわかる。このことから広い範囲に分布する転位あるいは巨大な転位を明瞭に捕らえるためには、HRTEM は今もって最適な手法とは言えない。

いっぽう、HRTEM が台頭する以前は、WBDF 法が転位構造を明らかにするに十分な分解能を持つ最有力の手法であった。もちろん原子レベルの高分解能観察はできないが、厚い試料でも観察可能でありむしろ広い領域を観察できるので 3 次元方向への欠陥の広がり観察が可能である。また観察方位に対して制限も少ない等の利点がある。この手法が重用された時代の TEM の画像記録はフィルムへの撮影が主流であった。一般に電子顕微鏡フィルムのサイズは  $8.2 \times 11.0$  cm の大判であり、入射電子線が極めて弱くなる WBDF 法においては 3 分程度以上の露光が必要なことも多く、良好な WBDF 像を得るには相当な労力を要した。現在ほとんどの TEM には高感度の CCD あるいは CMOS カメラが装備され、即時に撮影像の確認が可能となり利便性が飛躍的に上がった。しかしながら撮像素子のサイズは最上位機種であってもせいぜい長辺が 35mm 程度であり、WBDF には不向きであったことも HRTEM を後押しした理由と思われる。

#### [回折コントラストと WBDF 法]

WBDF 法の理解のために先に回折コントラストについて説明する。試料への入

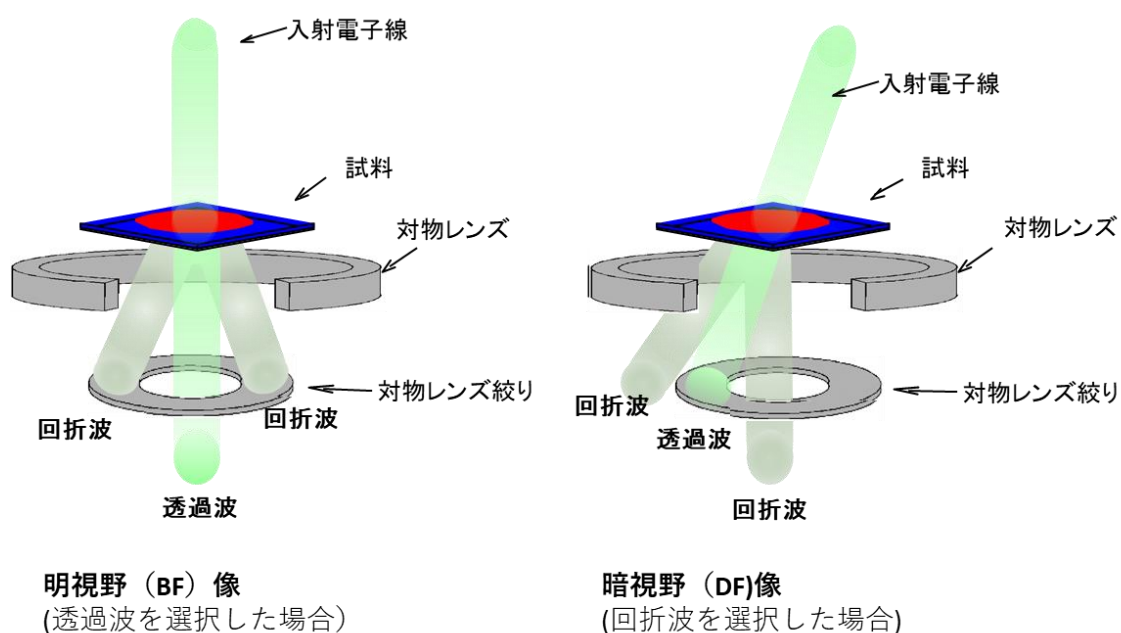


図 1. 3 入射波，透過波と明視野/暗視野の関係．傾けた光軸と対物レンズ絞りの位置関係により観察する視野を選択する．

射方向によりブラッグ反射の程度が異なることにより，取得画像のコントラストが変化する．これを回折コントラスト [2,5,7,8] と呼ぶ．試料の結晶がブラッグ条件を完全に満足するとき入射電子線すなわち入射波の大部分はブラッグ反射し，試料内を直進する透過波の強度は弱くなる．逆にブラッグ条件を満足しない結晶ではブラッグ反射がおきないので入射波の大部分は透過波となる．後焦点面で得られる回折パターンの中心に存在する明るいスポットは透過波あるいはダイレクトスポットと呼ばれる．通常の TEM では後焦点付近にコントラスト絞りあるいは対物絞りが装備されており，この透過波以外のスポットすなわち回折波を絞りで遮り，拡大像に切り替えるとブラッグ条件を満たさない部分を通過した透過波による明るい拡大像が得られる．これが明視野 (bright field,

BF) 像である。このときレンズの光軸を電氣的に傾けると、観察していた回折パターンは形を保ったまま平行移動可能である。平行移動により絞りからダイレクトスポットを外し代わりに回折波が絞り内に収まるようにすると得られる拡大像はブラッグ条件を満たして反射した部分が暗くなる暗視野 (DF) 像が得られる (図 1.3 参照)。

回折コントラストの最大の特徴は絞りで選択する回折波すなわちベクトル  $g$  の方向を持つ反射波がブラッグ条件を満足するかしないかによりコントラストが消滅したり現れたりすることにある。転位のすべり方向を表わすバーガスベクトルを  $b$  とすると  $g \cdot b = 0$  の場合コントラストは現れない。この性質を利用し複数の  $g$  を用いて同一の欠陥を観察すれば  $b$  を決定できる。このとき 1 つの回折波  $g$  だけを強く励起するか、 $g$ ,  $2g$ ,  $3g \dots$  の系統反射のみを励起させる必要がある。また  $g$  は低指数の晶帯軸の周りで系統的に  $g$  を変化させることと、 $g$  のみでなく  $-g$  でも画像を取得すると拡張転位<sup>\*1</sup>の識別において有効である。 [5, 7]

ブラッグ条件を完全に満たしている場合は  $s=0$  で表現されこのとき菊池線と回折パターンが重畳していればスポットとそれに対応する菊池線は一致する。ブラッグ角より大きい場合を  $s>0$  で表わし、このとき菊池線は回折スポットよりも外にずれる。 $s<0$  と定義される場合はブラッグ角より小さい場合であり、回折スポットは内側にずれる。

---

<sup>1</sup> 拡張転位：完全転位は 2 つのショックレーの部分転位に分解してずれる方がエネルギー的に有利。2 つの部分転位の間に積層欠陥が作られる。この 2 つの部分転位と積層欠陥のセットを拡張転位という。

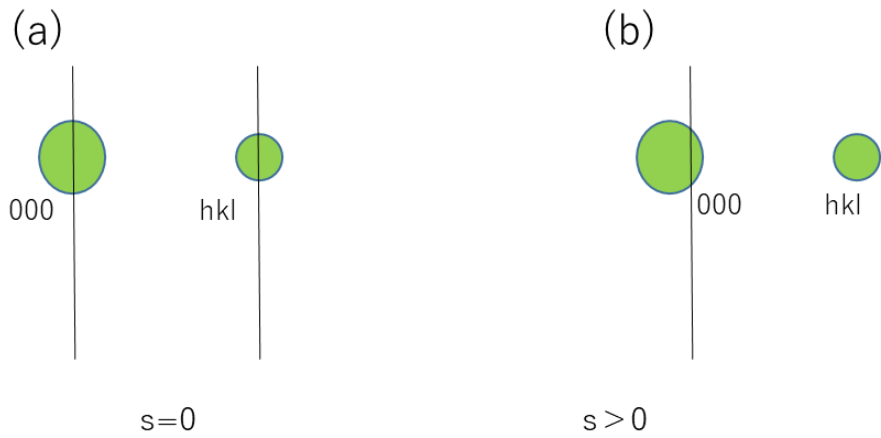


図 1. 4  $s$  による菊池線と回折図形との関係を表わす図 [7] . (a) は  $s=0$ , (b)は  $s > 0$  の状態を示す. 図中  $000$  は透過波,  $hkl$  は  $(hkl)$  面からの回折スポットを表わす. 黒実線は菊池線ペアを示す.

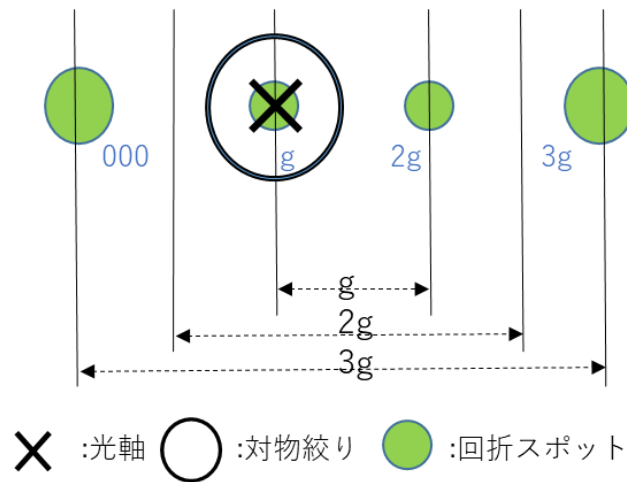


図 1. 5 WBDF 法において  $g/3g$  条件のときの光軸, 対物絞り, 回折スポットの位置関係を表わす図 [7]

その様子の模式図を図 1. 4 に示す.

[WBDF 法の課題]

WBDF 法は  $s$  を非常に大きくして暗視野で観察する方法である. 通常は  $3g$  を励起して  $g$  を光軸に持ってきて対物絞り内に入れる (図 1.5 参照) 方法であり, この状態を  $g/3g$

法と呼ぶ。この手法は極めてコントラストが高く、1nm 程度の高い分解能を持つ。一方ビームの強度は弱いため画像の取得時間が極めて長くなりドリフト等の影響を受けやすいことが欠点であった。

通常半導体中の転位はバーガースベクトル  $b$  を持ち、積層欠陥を挟んで 2 本の部分転位に分解できる。転位芯にはダングリングボンドが形成されるので刃状転位は部分転位に分解するため、WBDF 法が普及する以前は、半導体結晶の転位は拡張していないと考えられた。その後 WBDF 法により Si をはじめ化合物半導体のほぼ全てが部分転位に拡張されていることが明らかになった [15,16,17]。拡張幅<sup>\*2</sup>から各結晶の積層欠陥エネルギーを見積もることができる [17,18]。また、(111) 面における 2 種のすべり面がグライドセットとシャッフルセットのいずれであるか<sup>\*3</sup>が HRTEM によって明らかになった。 [19]

このように、転位をはじめとする結晶欠陥の検出手法において、主に HRTEM 法と WBDF 法はいずれも有効な手法である、その特徴を表 1. 1 にまとめる。一方装置の急速な機能向上とともにこれら手法にも適応範囲がめまぐるしく変化している。その中でも特に普及が進んでいる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

---

<sup>2</sup> 拡張幅：2つの部分転位間の弾性的相互作用(斥力)と積層欠陥エネルギー(引力)のバランスにより決まる。積層欠陥エネルギーの最も信頼できる決定法は TEM で拡張幅を測定する方法とされる。

<sup>3</sup> グライドセット (GD 転位) /シャッフルセット(SP 転位)：ダイヤモンド構造中の (111) 面上に転位が入る場合、二つの位置があり、それぞれ面間隔が広い位置と狭い位置のことを言う。GD は拡張するが SP は拡張しない完全転位である。



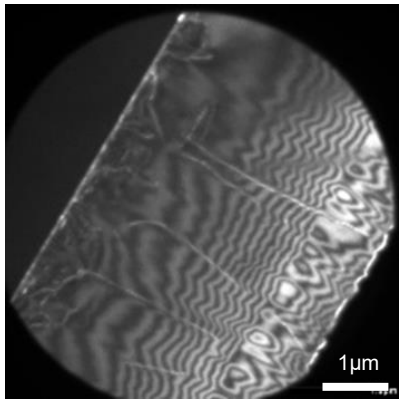
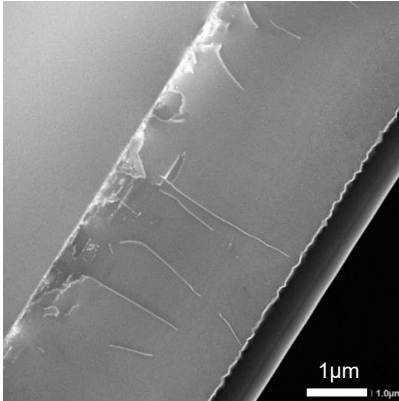
(STEM) 機能は、転位を観察するに適した厚い試料への適応性をはじめとするナノ構造解析に極めて有効である。しかしながら精度良く転位を観察する方法として最適な  $g$

表 1.1 HRTEM 法と WBDF 法の特徴と比較

	HRTEM 法 (位相コントラストを用いた高倍観察)	WBDF 法 (回折コントラストを用いた BF/DF 観察)
視野の大きさ	狭い	広い
試料厚さ	超薄膜が必要	比較的厚い試料が有効
方位	晶帯軸に限定される	任意
分解能	高い (TEM 装置に依存する)	1nm 程度が限界

$g/3$  条件を用いた WBDF 法は STEM においては行なわれた例がない。そのため、 $g/3$   $g$  の適切な条件を STEM に拡張し、より明瞭に転位を検出し、複合解析にも優れた WBDF 法を確立する必要がある。そして合理的かつ良好な分解能を得ることができる実用的な条件を見つけ出す必要がある。表 1.2 には CTEM と STEM の比較と GaN 結晶中転位の観察例とその特徴を示す。

表 1.2 CTEM と STEM の特徴と比較

	(C) TEM	STEM
特徴	試料厚さの変化による回折縞など情報量が豊富。容易に操作可能	比較的厚い試料においても明瞭。EDX 等分析機能との連携が可能
サファイア基板上の GaN 薄膜断面における転位の暗視野観察例		

### 1. 3 半導体結晶の加工技術と欠陥導入過程.

#### 1. 3. 1 イオンビームによる Si 薄膜剥離加工

半導体産業の中でイオンビーム技術は長きにわたり要素技術として用いられてきた。その目的は、p/n 半導体領域の形成のためのドーパント導入や、デバイスの電気特性の高精度化（ライフタイム制御，ドナー不活性化，注入欠陥低減）から，高エネルギーイオン照射の応用例としてのラザフォード後方散乱（Rutherford backscattering spectroscopy, RBS），弾性反跳粒子検出法（elastic recoil detection analysis, ERDA）をはじめとする構造評価・分析評価など様々である [20-22]。デバイス加工の領域でも，イオンミリング装置や集束イオンビーム加工装置（focused ion beam, FIB）など近年ではマイクロナノ領域の加工において必須の技術として用途は拡大している [23]。

イオンビームによる加工は，ドライ環境で実施可能で高精度が特徴である。これらイオンビームによる加工は，TEM 用試料の作製においてはすでに普及が進み，無くてはならないものになっている。イオンミリング法は，一般に 3kV から 5kV 程度の加速電圧でアルゴンイオンを加速させ，薄片化した顕微鏡試料の最終仕上げ研磨に使用される。直径 3mm の TEM 試料の中央部に対し 0.5mm 径のアルゴンイオンビームを仰角 15° で数十分程度照射するのが典型的な条件である。加速電圧を高くすると加工効率は上がるがイオンの照射損傷が薄膜に導入され顕微鏡像内に実在しない構造が像として現れ

る現象がある。近年の HRTEM および STEM の高分解能化に伴い、この現象が無視できなくなってきた。そのため 500V から 1.5kV 程度の超低加速電圧領域においても有効なビームを形成可能なイオン銃を持つクリーニングに近い仕上げ用イオンミリング装置も普及が進みつつある。しかしイオンミリング装置においては加工位置を局所的に選択することはできない。局所的に選択可能な装置は FIB 装置であり、それはガリウムイオンを 5kV から 30kV 程度の加速電圧で加速し走査型電子顕微鏡と同様の磁場レンズ群により数 nm 程度に細く形成する。そのうえビーム走査の自由度が高く形状観察のため走査しながら加工が可能であるので、試料の任意位置を選択し、任意の 3 次元形状に試料を切り出すことが可能である。しかし質量の重いガリウムイオンを比較的高い加速電圧で加工するため試料に導入される照射損傷が多い。照射損傷を少なくするため仕上げ加工に低加速電圧を用いること、さらにアルゴンイオンミリングを用いた最終仕上げを行なうことが必須になりつつある。また、次世代半導体である窒化ガリウム (GaN) の FIB 加工においては、ガリウムイオンを用いた加工中にガリウムが試料に再付着し良好な試料の作製が困難である。この場合にも再付着したガリウムを除去するためにアルゴンイオンミリングの仕上げは必須である。

イオンミリングおよび FIB による材料加工は基本的に試料最表面をスパッタリングすることによる物理的研磨技術である。化学的なエッチングに比べ、ドライであること、材料の種類を選ばないことや異方性加工が可能であることが利点である。一方、入射加

速電圧により損傷が入りやすいこと、加工スピードが遅いことからコスト面に難点である。そのため、半導体デバイス製造においてイオンビームによる加工は十分活用されているとは言えない。

イオン注入技術は照射面全面に一様であり、注入方向に対し深さおよび量の精度も制御性に優れている。この特徴を積極的に加工に活用した手法が、絶縁膜上 Si 薄膜 (Silicon on insulator, SOI) 作製である [24]。この場合、酸素や水素など比較的軽いイオン種を通常数十 kV 以上の加速電圧を用いるので、注入イオンが停止する表面から一定の深さ領域のみ材料の改質が行なわれることが特徴である [20-23, 25-27]。すなわち改質領域より表面に近い領域と深い領域はともにイオン注入による欠陥や不純物混入の影響をほとんど受けない。注入条件等を適切にコントロールすれば厚さ数十 nm から数  $\mu$ m 厚の半導体薄膜を広い面積にわたり厚さ一定でスライスすることが可能であり、異種基板に貼り合わせヘテロ構造を形成するためにも非常に有用なプロセスである。高速かつ低消費電力を付加価値とする SOI 半導体構造の形成手法 [28-30] として 2000 年頃からイオン注入を用いる手法が主流となった。

本手法の課題はイオン注入において大量のイオン注入量が必要となるため、イオン注入装置のマシントイムすなわちコストが多大になりがちで、用途は高付加価値なデバイス用のみに限られていた。2010 年代には、このイオン注入による薄膜剥離加工は、SiC など難加工性のパワー半導体あるいは太陽電池用半導体の歩留まり改善および小型化

のための加工技術として応用の検討が進められている。古くから薄膜剥離加工においては機械的研磨法が用いられ技術的に確立されているが歩留まりに課題があった。イオン注入技術が代替手法として成立するには、イオン注入コストとして従来比約 1/10 程度、単純にドーズ量に換算して  $10^{15}/\text{cm}^2$  で実用されることが産業界からの要望である。

このように既に産業応用は急速に進んだが、薄膜剥離プロセスにおける物理的作用をはじめとするメカニズムはいまだ十分解明されていない。特にイオン注入および加熱中に引き起こされる結晶構造のダイナミックな挙動が薄膜剥離をはじめとするイオン注入技術の応用面で重要な役割を果たしていることに違いない。この結晶構造のダイナミクスを引き起こす結晶欠陥の挙動を捕らえるために、TEM を用いた詳細なナノ構造解析が求められる。また剥離効率の改善のためのイオン注入条件、加熱条件等のプロセス条件を見出すためにもイオン注入欠陥の TEM を用いた解析が求められている。

### 1. 3. 2 Si 結晶構造のレーザービーム加工

レーザービームはエネルギーの指向性、集光性加えて制御性の高さから広い分野に産業応用されている。切断、表面改質、溶接など加工技術においても産業界に広く普及して久しい [31]。加工に用いられるレーザー光源は  $1\mu\text{m}$  程度の波長が用いられるため、ナノオーダーの加工は原理的に困難である。数  $\mu\text{m}$  オーダーのビーム径に集光し加工を行なったとしても被照射材料は熱により溶融し、その一部はデブリとして小片が飛散した

近傍に再付着することから、マイクロナノオーダーの形状変化を求める精密加工には不向きである。それでも非接触、高速、制御性、ドライプロセスであることは大いに魅力であり、後工程と組み合わせて加工に用いるかあるいは表面改質の手段として有用である。当然ながらレーザーによるマイクロナノ領域加工の実現は強く求められており、波長あるいはパルス幅の短い光源を用いるなど種々試みられているが、飛躍的に微細かつ高精度を求めるためには本質的に異なる新たなアプローチが必要とされている。

レーザー加工の評価手法は、従来、表面に生じた変位を光学顕微鏡 (optical microscope, OM) あるいは走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) を用いた形状変化の観察が主体であった。それはレーザー照射痕のサイズが数  $\mu\text{m}$  以上のスケールであるため、TEM を用いて試料内部の構造変化を詳細に評価するには大きすぎたためである。それゆえ、レーザー照射された試料内部の構造変化についてはいまだ十分調査されておらず、加工現象すなわちレーザー照射が試料に与える影響は十分解明されていない。

切断、表面改質、溶接においてレーザー照射による加工は熱による局所的溶解すなわちアブレーションと呼ばれる現象がもととなっている。前述のとおりアブレーションされる領域はレーザー光源の波長によりおよその限界があるが、近年、フェムト秒パルスをはじめとする極微短パルスレーザーの開発および光位相変調をはじめとするビームパルスの変形操作技術の開発が進み、加工の精密・微細化が進んでいる。

またアブレーション現象を主体とする加工以外にも、レーザーピーニング法 [33]、ステルスダイシング法 [34] など、照射条件および目的を異にする興味深い取り組みが行われている。金属製品に対し広く用いられている手法で、強度向上のため多数のショット（微小な金属球）を衝突させ、局所的に転位を形成させ金属製品の強度等を向上させるショットピーニング法と呼ばれる方法がある。この手法においてショットの代わりにパルスレーザーを照射し同様の効果を得る手法がレーザーピーニング法である。通常、被照射試料は水中に配置し、パルスレーザーは試料表面に集光するよう照射する。パルスレーザーの照射は試料に対し瞬間的に大きな熱とプラズマ発生による衝撃波による力の両方を与える。通常のアブレーション加工において主に与えられるのは熱であると考えられている。一方、レーザーピーニングにおいては水中処理であるため与えられる熱量は大差無いかあるいは水による冷却により比較的強く抑えられると考えられるが、表面に発生したプラズマによる衝撃波は後方の水中（反射方向）にも拡がりその反作用が試料に加わることにより試料には極めて強い応力が加わることになる。このとき試料表面に加わる圧縮応力が転位等を発生させマイクロナノレベルの内部構造改質につながると予想される。

一方、ステルスダイシングは、試料を透過する波長領域のパルスレーザー光を用い、試料内部に集光する手法である。試料内部に極めて局所的な高温領域を形成することにより、試料内部には転位、空乏、クラックなどマイクロナノレベルの構造改質を引き起こ

すことにより内部応力を発生させる [35]. その後二次的に外部から応力を加えれば単純な試料切断等の加工につながり、照射条件の設定および他のプロセスとの併用により多彩な構造改質手法となりうる [36].

従来、レーザーによる材料の加工・改質はその加工痕のスケールが数 $\mu\text{m}$ 以上の範囲におよぶため、OMあるいはSEMなど、主に表面形状の評価しか行なわれてこなかった。今後、より精密な加工技術として展開するためには、材料の内部構造改質の評価が重要となってくる。そのための試料には、変形・歪・相転移など試料構造の変化を詳細に確認できる完全結晶のシリコンが最適である。またその微細な結晶欠陥構造の評価にはTEMを用いる事が求められる。本研究では主にレーザーピーニングされたシリコンの内部に生じる結晶欠陥について詳細に調べることにした。

### 1. 3. 3 Si 基板上窒化物ヘテロ構造の形成

GaN を代表とする窒化物半導体の応用は、白色 LED をはじめとする実用光デバイスとして急速に普及し省エネルギー技術を支える基盤技術となっている。もともと単結晶の窒化物半導体は天然に存在し得ないものであるため、シリコン基板、サファイア基板など異種基板の上にヘテロ構造として形成されてきた [37]. しかしながら、そのヘテロ接合部は、結晶構造・格子定数・熱膨張係数の相違のため良質なデバイスの形成に困難があった。



シリコン上に GaN エピタキシャル層を形成する利点は、ほとんど無欠陥のシリコン単結晶基板が安価に入手できることにある。電子デバイスとして集積回路に展開する場合、永年にわたり蓄積されたシリコン半導体の高集積化プロセスを容易に流用することもできる。また、GaN で形成された光学系デバイスとシリコンで形成された電子デバイス部を直近に配置し容易に 3 次元の光電子集積構造が得られる可能性もある。しかしながら、GaN は六方晶であるのに対し、シリコンはダイヤモンド構造であり、格子間隔や熱膨張係数の違いも大きく、ヘテロ接合部には他の化合物半導体に比し高い密度で転位が導入される。しかも実際のデバイス動作時には熱歪み加わるためデバイスの性能・機能・信頼性に与える影響は無視できない。

GaN とシリコンは高温で反応し GaSiN 混合物を生成するため、GaN のエピタキシャル層を高温で安定的に成長させるためには緩衝層の挿入が有効 [38, 39] とされる。緩衝層としては AlN, AlGa<sub>x</sub>N, AlIn<sub>x</sub>N などが提案され、シリコンとの熱膨張係数やプロセスコストを比較しながら高品質な結晶膜を形成するプロセスの最適化が広く進められている [40]。

さらに、シリコン基板上の限られた領域に高品質かつ簡易なプロセスで GaN 膜を形成する手法として、傾斜させた Si 基板上に異方性エッチング技術により (111) ファセット面を形成後、このファセット面上に C 軸配向した GaN 膜を形成する手法 [41,42] も広く採用されつつある。

いずれのプロセスにおいても、ヘテロ接合部あるいは隣り合う結晶が合体する部位では転位や積層欠陥が生成される。これら欠陥の性状の把握が高品質なデバイスの作製において最も重要な課題となっている。

本研究では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挙動を詳細に検討した。まず転位低減のための手法として AlInN 緩衝層が有効であることを TEM 観察から明らかにし、次に WBDF 法から転位に対する熱処理効果を調べることとした。

#### 1. 4 本研究の目的と意義

近年急激な進展が進むナノテクノロジーへのアプローチには、ボトムアップとトップダウンの2タイプがあるとされる。いずれのアプローチにおいても産業応用上最も有用かつ技術開発の焦点となっているのは数 nm から数  $\mu\text{m}$  のスケールの領域である。結晶材料においてはちょうど転位や積層欠陥のサイズに相当し、汎用（ここでは 200 kV 型 LaB6 電子銃タイプを言う）の TEM が最も威力を発揮する領域である。

電子線・レーザー光・イオンビーム照射・注入法は被照射材料に高いエネルギーを局所的に与えることができる手法で量子ビームと総称されることもある。これらはナノテクノロジーにおいても、その精度や制御性など優れた特徴を持ち材料の加工・改質の中核となる手法として多用されている。一方、ランプや電熱線をはじめとする試料等をバ

ルクで昇温する旧来の加熱手法も結晶成長, アニールなど材料の特性を決定づける欠くことのできない最重要なプロセスである. いずれの手法でも試料には機械的, 熱的歪に伴う欠陥が誘発される.

半導体単結晶材料, 特にシリコンは無転位の完全結晶が容易に入手できる. 外部からの応力などにより発生する転位を明瞭に認識可能であり, その欠陥性状から内部応力を定量的に求められる可能性がある. さらに GaN 等のヘテロ構造を持つ結晶成長においては成長方向や面の制御は転位の伝搬挙動に密接な関係があり, 転位の密度や方向の制御により結晶の機能性向上につながる.

本研究は, 加熱およびビーム照射による結晶欠陥の生成および消滅を主題として, それぞれ最適な透過電子顕微鏡法を用いて明らかにする. そこから, ナノテクノロジーの中核となるナノマイクロスケールの構造制御と材料解析において, 汎用透過型電子顕微鏡法がもつ可能性と重要性を明らかにする.

## 1. 5 本論文の構成

本論文は本章を含めた 7 章から構成される.

第 2 章は, WBDF 法を STEM において適用する手法について述べる. STEM 機能を持たない従来の TEM を CTEM(Conventional TEM)と表現する. CTEM および STEM における回折コントラストの形成の仕組みを示し, STEM において WBDF 法を用い

る利点を検討する。分解能を判断する基準としてショックレー部分転位の観察を試みた。LaB<sub>6</sub>電子銃を用いたSTEMでは最小プローブサイズが1-1.5nm程度のため、シリコンにおいては転位の拡張幅とほぼ同等となり観察限界になる。明瞭に分解した像を得るため、試料はシリコンより拡張幅の広いCu-Al単結晶合金を用いた。

第3章では、高ドーズの水素イオンが注入されたシリコン基板内に形成される結晶欠陥層の詳細について述べる。特に加熱時の欠陥の挙動を明らかにし、表面におこる結晶薄膜の剥離現象へつながるメカニズムについて検討する。また、剥離現象の発現効率を高めるためのイオン注入条件および試料条件を比較検討する。

第4章ではシリコン基板上にGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶をヘテロ接合したとき現れる転位の詳細について述べる。ここでは2種のヘテロ接合を取り上げている。一つはAlInNバッファ層を介してGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を低圧有機金属気相成長法(MOVPE法)により形成したものであり、転位の性状を明らかにしサイクルアニールにより縮小/移動する様子が転位の種別により異なる可能性をWBDF法により明らかにする。もう1種はSi基板上に異方性エッチングにより形成された(111)ファセット面上にC軸配向したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が形成されたものである。この時の接合面近傍の格子像から欠陥の詳細を検討する。

第5章は水中のシリコン表面上にパルスレーザー光を照射し、主に衝撃波によりシリコン結晶内部に形成される転位の性状を明らかにする。パルスエネルギー650mJのQスイッチYAGレーザー(波長:532nm)を用い、1~10GW/cm<sup>2</sup>の照射で、加工面直下にお

ける構造の改質について、主に WBDF 法を用いて TEM 解析を行なう。

第 6 章は前章で見いだされたグライドセット部分転位について拡張幅から積層欠陥エネルギーの温度依存性を求め検討する。拡張転位の生成は、高温 (1350°C) 熱処理による変化からその分解・拡張機構を検討する。WBDF 法による転位の精密測定を行うことにより、拡張転位の生成と、(1)ショックレー部分転位の無相関な運動、および(2)積層欠陥エネルギーの温度依存性による転位の運動との関係について検討を加える。

第 7 章では本研究の成果をまとめ今後の課題と展望を示す。

## 参考文献

- [1] 多目的電子顕微鏡編集委員会, 多目的電子顕微鏡, (1991) 共立出版
- [2] 日本表面科学会, 透過型電子顕微鏡 (表面分析技術選書), (2009) 丸善
- [3] D. Williams ,B. Carter, Transmission Electron Microscopy, (1996) Plenum Publishing
- [4] 岩田博之, 井村徹, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告 5(2003) 97
- [5] 坂公恭, 結晶電子顕微鏡学, (1997) 内田老鶴圃
- [6] 田中通義, 寺内正巳, 津田健治, やさしい電子回折と初等結晶学, (1997) 共立出版
- [7] 日本金属学会, 電子顕微鏡法の実践と応用写真集. (2002) 日本金属学会

- [8] 今野豊彦, 物質からの回折と結像, (2003)共立出版
- [9] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会, マイクロビームアナリシス・ハンドブック, (2014)オーム社
- [10] 米澤徹, 朝倉清孝, 幾原雄一ほか, ナノ材料解析の実際, (2016) 講談社
- [11] 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎, 電子顕微鏡 Q&A-先端材料解析のための手引きー, (1996)アグネ承風社
- [12] 日本経済新聞電子版, 世界最高性能の電子顕微鏡, 2017 年 8 月 7 日
- [13] 進藤大輔, 平賀賢二, 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, (1996) 共立出版
- [14] 田中通義, 電子線ナノイメージング, (2009) 内田老鶴圃
- [15] 前田康二, 竹内伸, 結晶欠陥の物理, (2011) 裳華房
- [16] 坂公恭, 結晶転位論, (2015) 丸善
- [17] D.J.H.Cockayne, I.L.F. Ray, M.J.Whelan, Phil. Mag.20 (1969)1265
- [18] S. Takeuchi and K. Suzuki, Phys. Stat. Sol.(a) 171( 1999) 99
- [19] D. Gerthsen, F.A.Ponce, G.B.Anderson, Phil. Mag. A59 (1989)1045
- [20] 平尾孝, 新田恒治, 三小田真彬, 早川茂, イオン工学技術の基礎と応用, (1992) 工業調査会
- [21] 藤本文範, 小牧研一郎, イオンビーム工学ーイオン・固体相互作用編, (1995)

内田老鶴圃

- [22] 藤本文範, 小牧研一郎, イオンビームによる物質分析・物質改質, (2000) 内田老鶴圃
- [23] 平坂雅男, 朝倉健太郎, 電子顕微鏡研究者のための FIB・イオンミリング技法 Q&A, (2002) アグネ承風社
- [24] 津屋英樹, 超 LSI プロセス制御工学, (1995) 丸善
- [25] 伊藤糾次, イオン・インプランテーション—理論と応用, (1976) 昭昇堂
- [26] 石野菜, 照射損傷(原子力工学シリーズ 8), (1979) 東京大学出版会
- [27] 日本材料科学会, 照射効果と材料(先端材料シリーズ), (1994) 裳華房
- [28] M.Bruell, Process for the production of thin semiconductor material films (1994-12-20)US Patent US5374564 (A)
- [29] 三谷清, 電子材料 36 (1997) 22
- [30] K.Izumi, T.IEE Japan 121-C (2001) 482
- [31] 新井武二, レーザ加工の基礎工学, (2007) 丸善
- [32] 次世代レーザプロセッシングとその産業応用調査専門委員会, 最新レーザプロセッシングの基礎と産業応用, (2007) 電気学会
- [33] Y.Sano, M.Kimura, Proc. SPIE 3888 (1999) 294
- [34] 福世文嗣, レーザ加工学会誌, 12 (2005) 17

- [35] H.Iwata, D.Kawaguchi, H.Saka, *Microscopy* 66 (2017) 328
- [36] H.Iwata, H.Saka, M.Takagi, Y.Tokuda, 7<sup>th</sup> Int. Symp. on Advance Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nano materials (2015)C1-P67
- [37] 天野浩, 日本結晶成長学会誌 39 (1997) 202
- [38] L.Liu, J.H.Edgar, *Material Sci. Eng.* R37 (2012) 61
- [39] F. Scholtz, *Semiconductor Science and Technology* 27 (2012) 024002
- [40] M.Irie, N.Koide, Y.Honda, M.Yamaguchi, N.Sawaki, *J. Crystal Growth* 311 (2009) 2891
- [41] N.Sawaki, T.Hikosaka, N.Koide, S.Tanaka, Y.Honda, M.Yamaguchi, *J. Crystal Growth* 311 (2009)2867
- [42] 谷川智之, 加工シリコン基板上半極性・無極性面窒化物半導体の選択 MOVPE 成長に関する研究, (2012) 名古屋大学博士論文



## 第2章 ショックレー部分転位の STEM による分解

### 2.1 緒言

回折コントラストを用いた TEM 観察手法は、転位をはじめとする結晶欠陥の性状を理解するために多大な貢献をしている。TEM の黎明期には欠陥コントラストに関する回折理論が Hirsch らのいわゆる Cambridge 学派によって確立された[1]。第2期は、Cockayne らによるウィークビーム暗視野 (weak-beam dark-field, WBDF) 法の開発期であり[2]、WBDF において 1.5nm 分解能で転位を観測することを可能にした[3]。最も代表的な WBDF 法の適用例は、ショックレーの部分転位の観察である。また WBDF 法は、合金の超格子である DO3[4]、L12[5]、B2[6]などの部分転位の分解にも有効なことが示された。

観察領域全体に拡がって平行な電子ビームを照射する TEM、すなわち走査透過電子顕微鏡(scanning TEM, STEM)モードを用いない従来型の TEM を特に本章では STEM と区別して CTEM (Conventional TEM) と記すこととする。WBDF 法は CTEM において利用されてきた。

1970 年代には、新しい観察モードを持つ STEM が実用化された[7,8]。STEM では、CTEM の平行ビームに代わり、有限の開き角  $\theta_c$  で集束する電子線プローブが円錐状に試料上の小領域を照射する。この電子線プローブが掃引され、その掃引信号に同期して

ディスプレイ上に検出信号が表示される仕組みとなっている。

Phillips らは積層欠陥と転位についてシミュレーションとともに観察実験を行なった [9, 10]。STEM と CTEM との比較検討が報告され、CTEM に対する STEM の利点は以下 4 点で要約される：(1) STEM モードの結像は、CTEM よりも厚い試料で行うことが可能である。(2) 欠陥により生ずるコントラスト以外のたとえば厚さの不均一性により生ずる干渉縞 (ベンドコンター) など不要なコントラストの効果を抑制することができる。これは、試料の湾曲等により CTEM で観察することが困難な結晶に対して有効である。(3) 実験条件が適切ならば通常  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  あるいは  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$  の不可視条件が成立する。ここで  $\mathbf{g}$  は回折ベクトルであり、 $\mathbf{b}$  および  $\mathbf{R}$  はそれぞれバーガースベクトルと積層欠陥の変位ベクトルである。さらに (4) 本質ではないが実用上非常に大きな利点は局所分析との連携による複合的解析への展開である。EDX あるいは EELS などの分析情報と同期しながら観察することにより多元的解析が可能である。たとえば鈴木効果による転位近傍の偏析などを直接的かつ明確に検出することができる可能性がある。

Phillips らはまた高分解能法を試みた [9,10]。彼らの方法は以下の通りである。サンプルを  $3g$  回折ディスクの中心がブラッグ条件を満たすように傾ける。明視野ディスクあるいは  $3g$  回折ディスクを用いており、1 章で示した標準的な  $g/3g$ WBDF 法における  $g$  の使い方とは対照的である。前者は CTEM における高次反射像に相当し [11]、後者は新規な撮像方法であるが厳密には WBDF 像とは異なる。STEM モードにおける正し

い  $g/3g$  の WBDF 結像はいまだ試みられていない。

そこで、本章では WBDF の  $g/3g$  の結像手法を STEM モードで行ない、その有効性を明らかにするとともに、合理的かつ良好な分解能を得るための実用的な条件を見つけ出すことを試みる。そのためショックレーの部分転位を分解能テストの例として選んだ。

## 2. 2 CTEM と STEM における回折コントラスト

CTEM において WBDF 法を用いるとき、転位周辺の反射ベクトル  $\mathbf{g}$  のわずかな励起誤差  $\mathbf{s}_g$  を検出するため平行電子ビームが使用される。図 2.1[12]は、刃状転位を含む結晶中の結晶面の湾曲を示している。転位から離れた領域では完全結晶とする。入射ビームと反射面 (hkl) の  $\mathbf{g}_{hkl}$  ベクトルの間の角度を  $\theta$  とすると、湾曲部分では正確なブラッグ角  $\theta_B$  よりわずかに大きい。(すなわち  $\theta = \theta_B + \Delta\theta$ )。  $\Delta\theta$  を  $\mathbf{g}$  ベクトルとの比  $\Delta\theta = \mathbf{s}_g / \mathbf{g}$  で近似すると  $\mathbf{s}_g$  は励起誤差でわずかに正であることになる。転位に対し右から入射したとき、転位芯近傍の反射面 (hkl) は時計方向にわずかに傾いており、 $\theta$  がブラッグ角  $\theta_B$  と一致する場所がある。言い替えれば、ブラッグ条件を局所的に満足すると強い回折波を励起する。回折波のみが後焦点面に配置された対物しぼりを通過するように選択した場合、検出器が受ける回折ビームの強度は、ブラッグ条件が局所的に満足している領域 (転位芯) の近くでのみ明るく見えることになる。これが暗視野 (DF) 像の

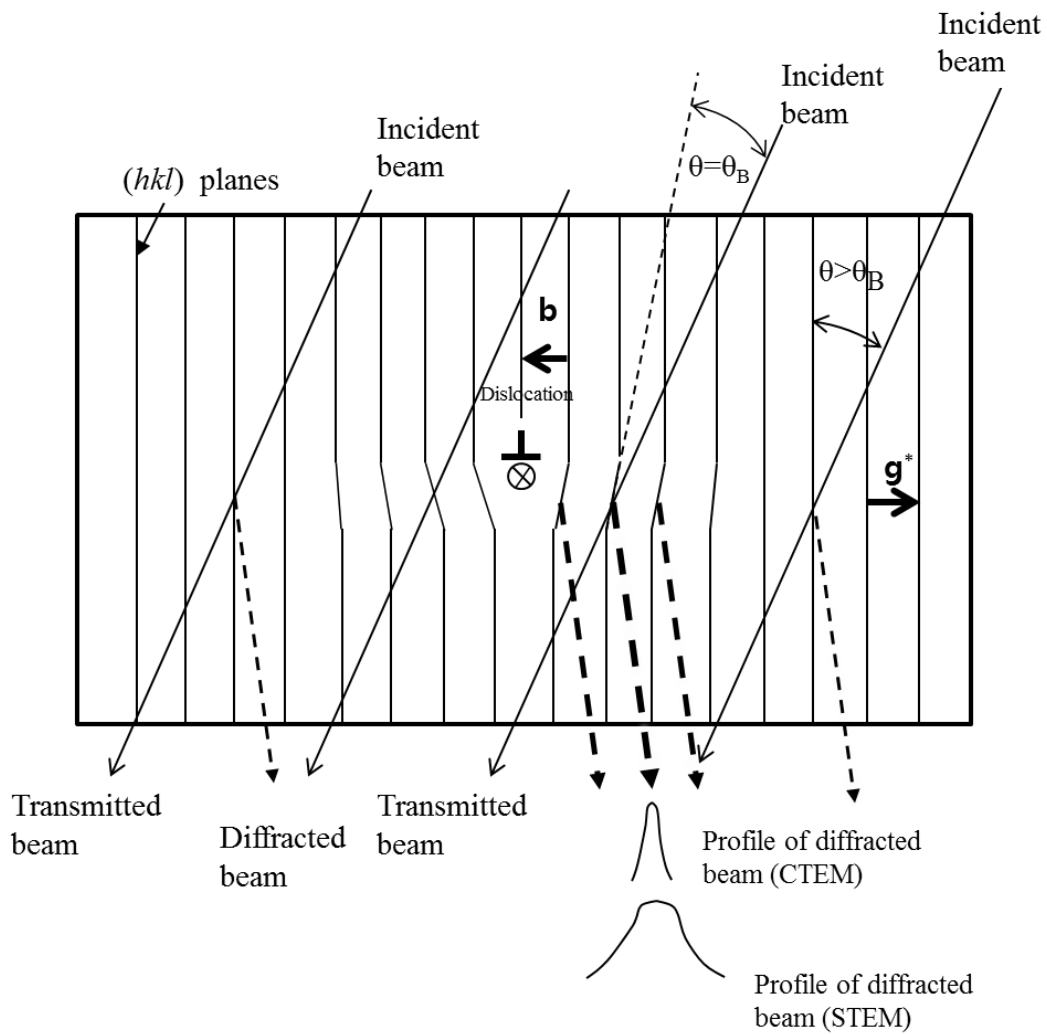


図 2.1 転位の回折コントラスト形成の原理図[12]

形成原理である。逆に、対物絞りが透過ビームのみを通過させた場合は、暗視野モードで明るく見える領域は暗くなる。これが明視野 (BF) 像となる。このように転位芯近傍における回折条件の微妙な変化から転位の像を生じさせる結像モードを回折コントラストと呼んでいる。

ここで反時計回りにわずかに試料を傾け、完全結晶領域の  $s_g$  を増加させる ( $\Delta \theta$  のわ

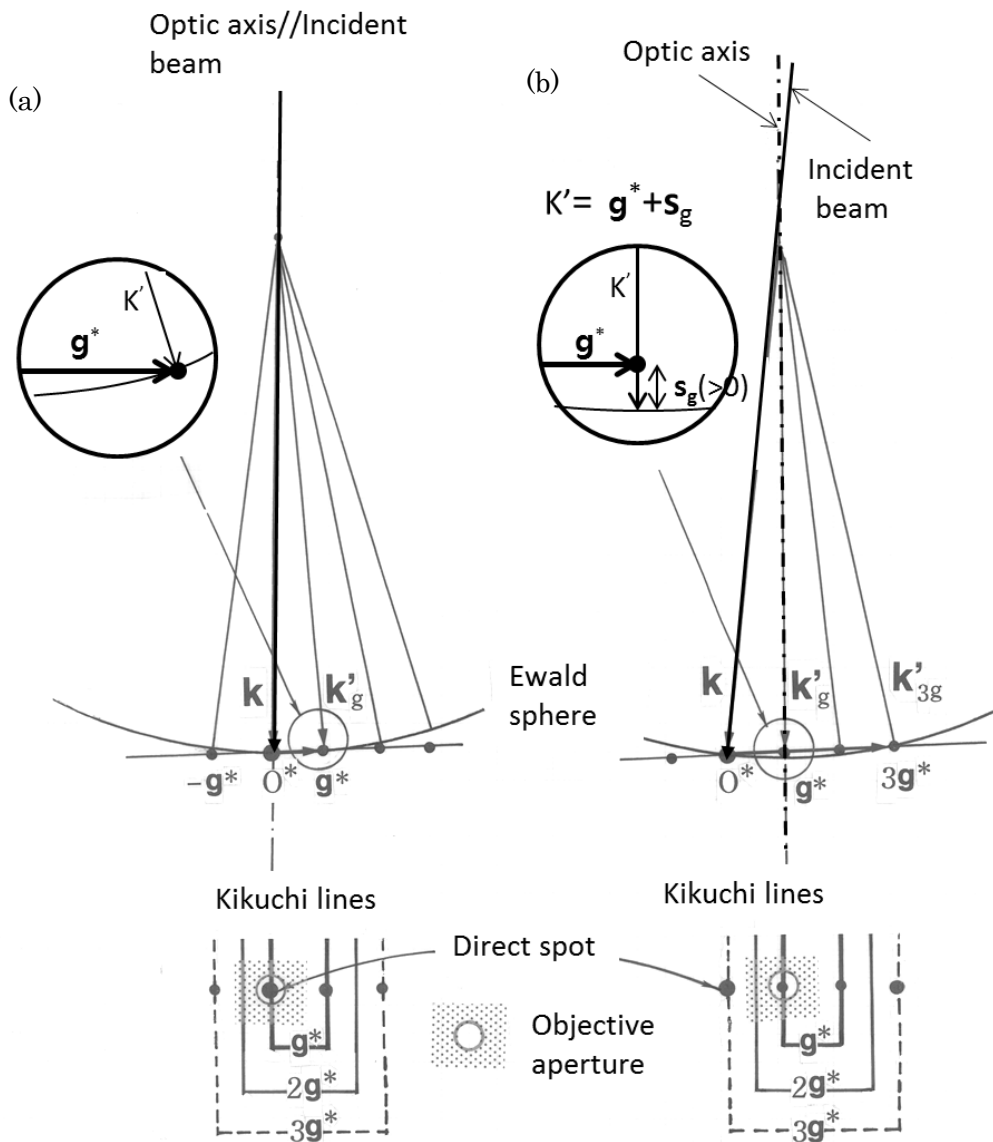


図 2.2 (a) 明視野モードと  $g/3g$ WBDF モードと (b) CTEM における明視野 (BF) モードにおけるエwald球の定義[12]

ずかな増加に対応する) と、局所的にブラッグ条件を満たす領域が転位コアに近づき、その幅が狭くなる。換言すれば、転位像は転位芯の位置に近づき狭くなることにより解像度が良くなる。

通常、WBDF は、図 2.2(a)および 2.2(b)[12,13]の概略図に示される  $g/3g$  と呼ばれ

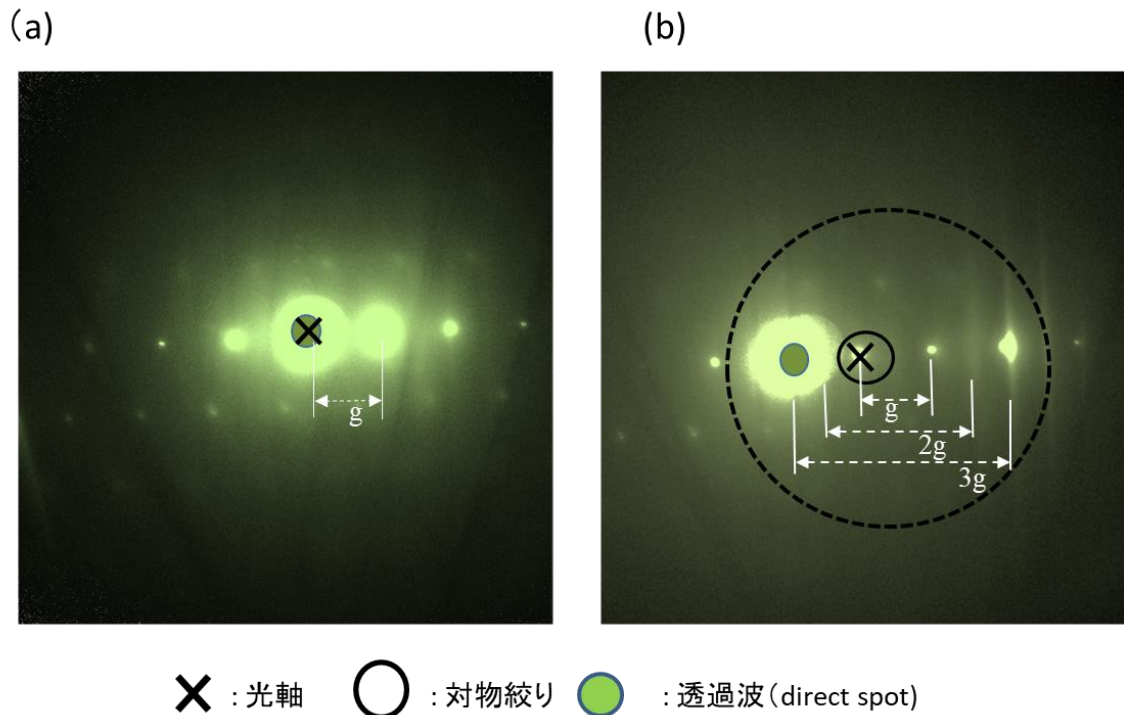


図 2.3 電子線回折像(回折パターン)と対物絞り位置の関係[12]. (a)は図 2.2(a)の条件, (b)は図 2.2(b)の条件のもの. 実線の小円は回折スポット  $g$  に対して対物絞りを挿入した位置を表わす.

る条件の下で行われる. その手法について述べる. 最初に試料を  $g$  がブラッグ条件を正確に満足するように傾ける (図 2.2(a)). このとき, 入射 (透過) ビームと顕微鏡の光軸は一致している. ここで後焦点面の透過ビーム (回折パターンのダイレクトスポット) を選んで対物絞りに挿入すると明視野像 (BF) が得られる. つづいて入射ビームを傾斜させて, 回折ビーム  $g$  ( $K'_g$ ) を顕微鏡の光軸と平行にすると,  $s_{3g}=0$  となる  $3g$  の回折線がブラッグ条件を満足する. この状態で,  $g$  による回折スポットに対し対物絞りを挿入すると大きな  $s_g$  (図 2.2(b)) の暗視野 (DF) 像を得る. この撮像モードではエワルド球が正確に  $3g$  を通過している条件で対物絞りが  $g$  のスポットに対し挿入される. これ

を  $g/3g$  条件と呼んでいる。このモードでの撮像ができるためには対物絞りのサイズが図 2.3(a)中の実線小円が示すように  $g$  のみが通過するように十分に小さくしなければならない。さもなければ、図 2.3(b)中の破線円のように選んだ場合  $g$  ではない透過波と回折波が重なり合ってしまう。

次に  $g/3g$  の条件を STEM に適用する手法を検討する。図 2.4a は、STEM モードの概略図である。試料の広い範囲への平行照射に代わって、開き角  $\theta_c$  を有する電子ビームが集束されて、試料上の直径  $d$  の微小領域を照射する。試料の被観察領域をこの集束ビームが走査し、透過する電子ビームが検出器に入り、ビーム走査に同期してディスプレイ上に拡大像が表示される。このとき得られる画像の分解能は  $d$  で決定される。

STEM モードの回折コントラストは、試料より下部に装備されたプロジェクタレンズを使用して回折ディスクすなわち検出器に入射する透過波と回折波を偏向させその領域選択によって得られる。図 2.4(a)および(b)は、それぞれ、BF 像および DF 像に対応する。また、入射ビームの開き角  $\theta_c$  と同様にディスクと呼ばれる透過波と回折波の開き角は共に  $\theta_c$  である。カメラ長 ( $L$ ) が短い場合、透過ディスクと回折ディスクの両方が検出器に入り、純粋な BF 像または DF 像撮像のための条件は得られないことがある。この状態は CTEM モードで大きすぎる対物レンズ絞りを使用する場合に相当する。透過および回折のディスクの中心は  $L\sin 2\theta_B$  ( $L$ : カメラ長  $CL$ ) で区切られているので、目的のディスク (透過または回折) のみ選択する際は、長いカメラ長を使用す

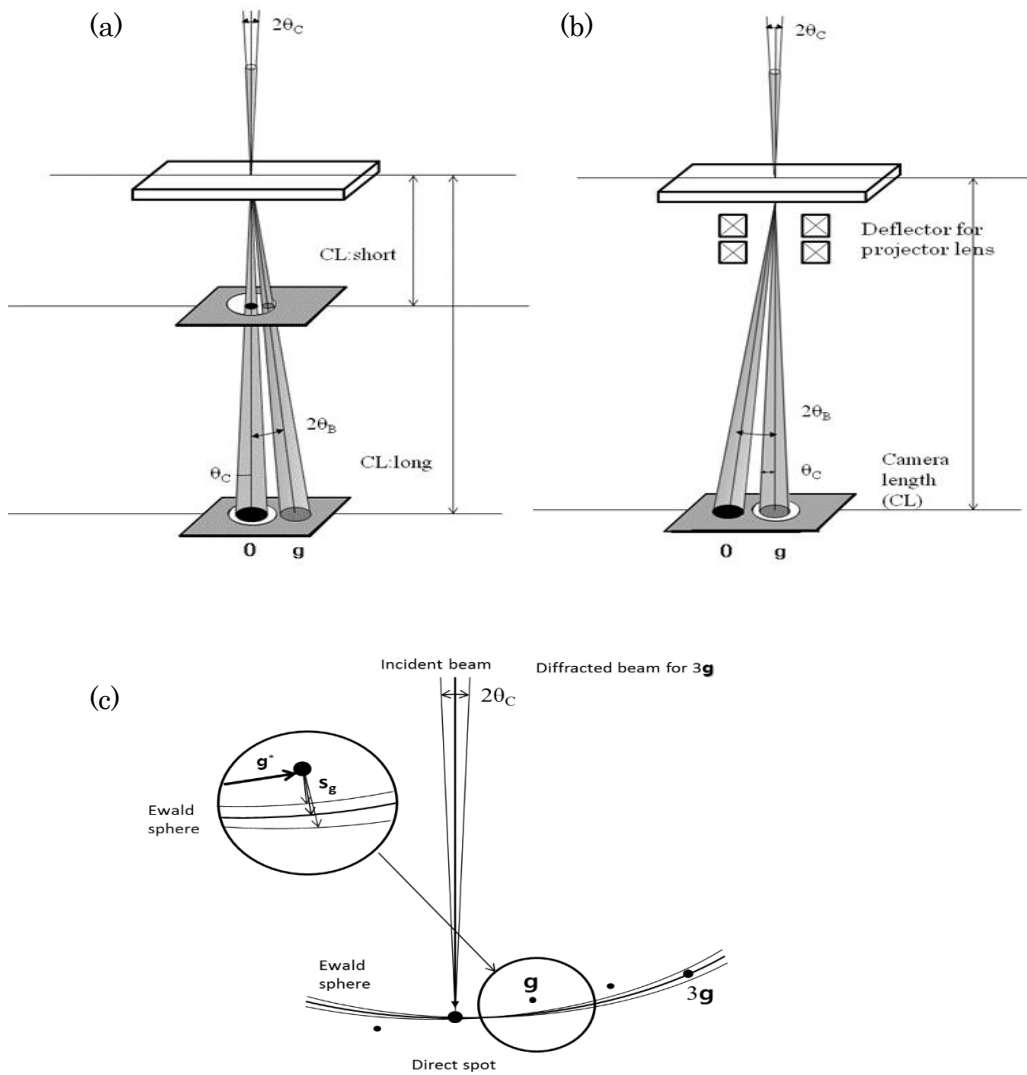


図 2.4 STEM モードにおける (a)明視野 (BF) のための電子線経路と(b) 暗視野 (DF) のための電子線経路. ここでは環状暗視野検出器は用いず中央に位置する円形検出器を用いた場合を示す. (c)電子線開き角  $\theta_c$  のときのエwald球.

ることによって目的のディスクのみを検出器に入射させる. 図 2.4(c)は  $\theta_c$  の開き角を持つ入射プローブを使用したときのエwald球である. 励起誤差  $s_g$  は一意に値が決ま



るわけではなく収束ビームの開き角のため変化する.したがって STEM に起こりえる問題として, エワルド球の定義がいくぶん曖昧になることがある. このため, 一般的には CTEM モードに比べ STEM モードでは解像度の低下を引き起こすと考えられる. 本章の目的は, STEM-WBDF モードで合理的かつ良好な分解能を得るために, 適切かつ実用的な条件を見つけ出すことにある. このために, 2つのショックレー部分転位を含む分解転位を分解能テストのサンプルとして選んだ.

## 2. 3 実験方法

### 2. 3. 1 試料

用いた試料は Cu-6.44at%Al 合金[14]である. Cu-6.44at%Al の円柱状単結晶合金を成長させ, 室温で圧縮して転位を導入し 40 年経過したものである. これを{111}面に垂直な表面を 3mm $\phi$  で打ち抜き, 電子線が透過する厚さまで電解研磨を行なった. 電解研磨装置には Ecopol を用いた[15]. 40 年の時間経過により, 鈴木効果と呼ばれる積層欠陥への Al の偏析が見られた[13,16]. 電解研磨し箔片は Al を再度拡散させるために約 700°Cのアニールを JEM-2010 透過電子顕微鏡内で行なった.

### 2. 3. 2 電子顕微鏡と STEM 実験の構成

薄く箔片化された顕微鏡試料を LaB<sub>6</sub> 電子銃を備えた JEM-2100Plus を用いて加速電圧 200kV で観察した。2.2 節に述べた手順で STEM モードの WBDF を試みた。JEM-2100Plus の集束ビームのスポット径はサイズが大きいものから順に s1 から s5 までの 5 段階が選択できる。それらの中で解像度と信号対雑音比に優れたサイズ s3 を選択した。電子ビームの直径  $d$  は試料上で 1.0nm, 収束プローブの開き角  $\theta_c$  は 3mrad であった。カメラ長  $L$  は 150cm に設定し, 試料下の中心に位置する BF 検出器の外径は 8mm とした。中央に配置された BF 検出器によって収集された画像は, 検出器に照射されたディスクが透過ビームあるいは回折ビームであるかによらず STEM モードでは便宜上, BF 像と呼ばれる。本節において BF という用語は, 透過波が中央の検出器に入る場合に限って用いることとする。使用した  $\mathbf{g}$  ベクトルは  $[220]$  とした。

## 2. 4 結果

図 2.4a に示したモードで撮像された転位の STEM-BF 像を図 2.5 に示す。挿入図は回折パターンである。中央に位置する検出器の位置を白円で示している。いずれの転位も  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B} = 2$  となり, 特有の二重像が現れている。ここで  $\mathbf{b}_T$  を全体の転位(拡張転位)のバーガスベクトルとすると  $\mathbf{g} // \mathbf{b}_T$ , すなわち 2 つのショックレーの部分転位からなる分解転位が明確に確認されたことになる。これを詳しく見るために図 2.6(a)に  $\mathbf{g} = 220$  で撮影した転位の STEM-WBDF 画像を示す。転位が 2 本のペアで構成されていること

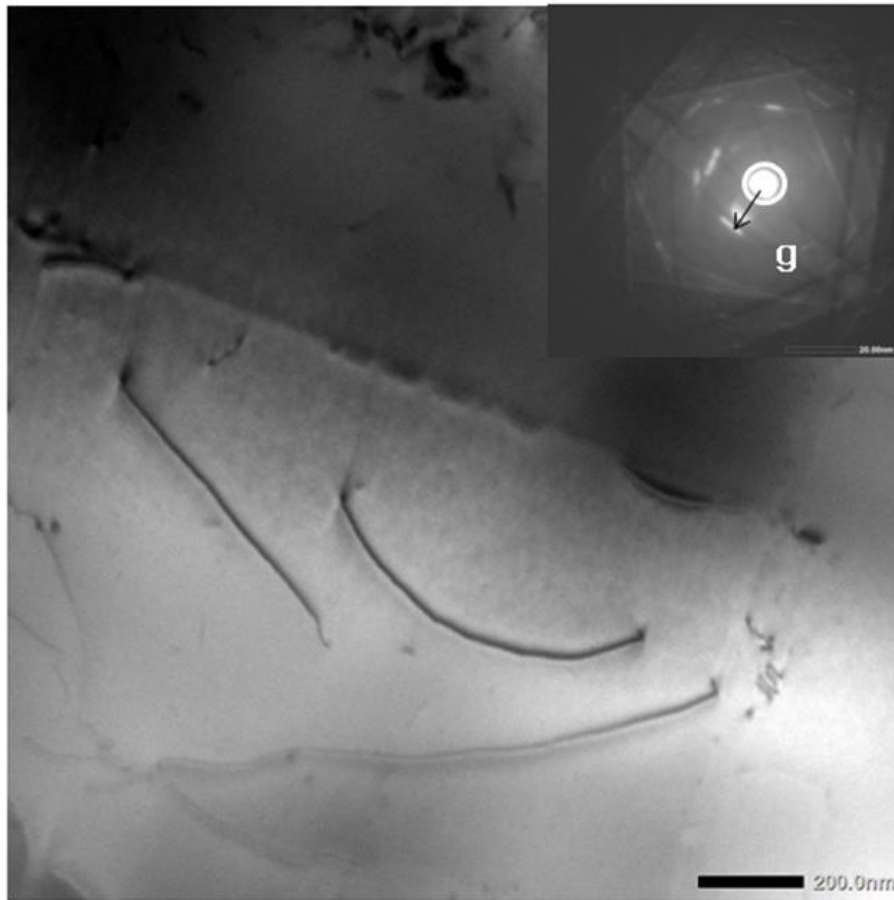


図 2.5 図 2.4(a)の条件で得られた STEM-BF 像. 右上は 2 ビーム条件を満足する STEM モードで得られた回折像. 白実線内は中央にある検出器の位置を, 矢印は  $g$  ベクトルを表わす. 転位は明確に 2 重像となっている. 転位のバーガースベクトル  $b_T$  は  $g$  に平行.

が見てとれる.

図 2.6(a)ではペアのうち下側が上方より強くなっていることに注意する. 図 2.6(b)は同様に  $g = -2-20$  で撮影した画像である. 図 2.6(a)に対し  $g$  ベクトルの向きが逆向きとなるため, 図 2.6(b)中の転位を構成するペアにおいては上側がより強くなっている. 図 2.7 はショックレー部分転位のペアに対し  $g$  の向きを反転したときのビーム強度プロフ

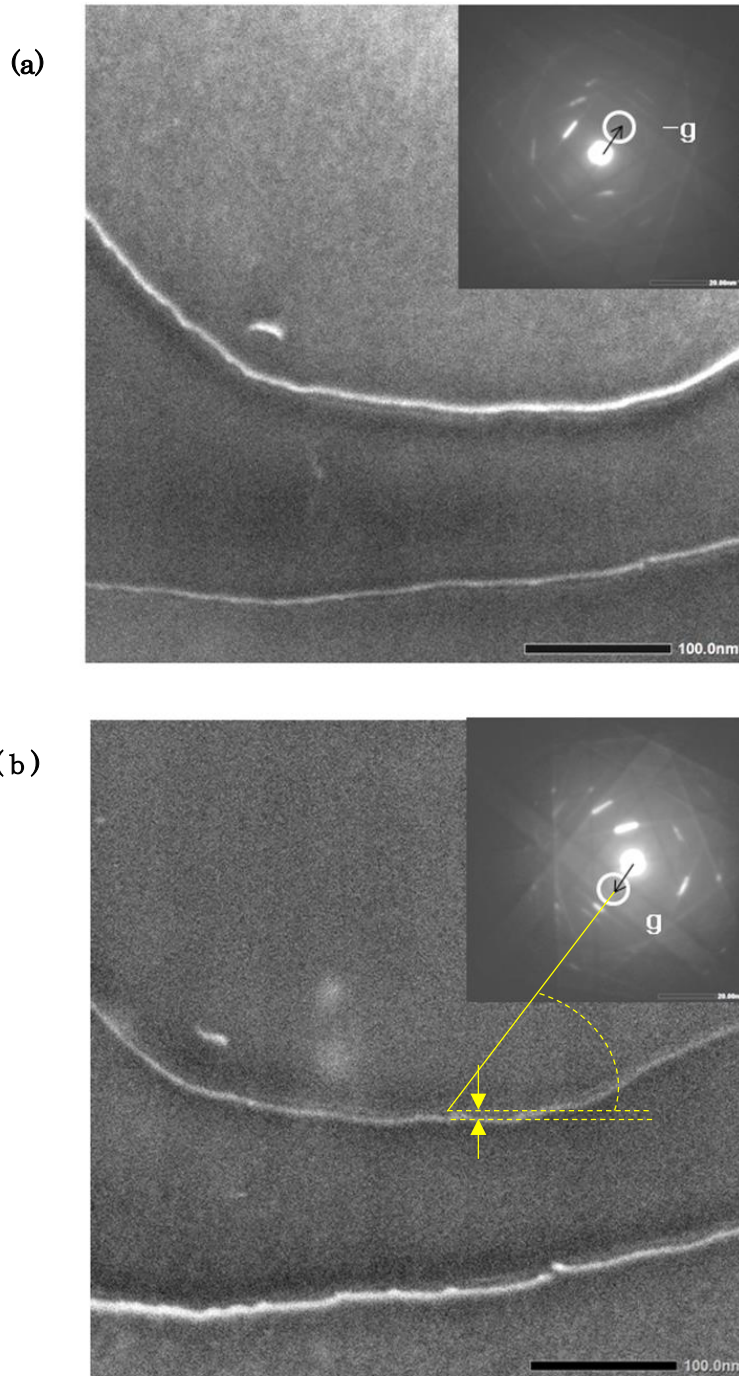


図 2.6 (a) 図 2.4(a)の条件で得られた,  $3g$  を強く励起した  $g/3g$  WBDF 像. 右上は回折像. 白実線内は中央検出器の位置を, 黒矢印は  $g$  ベクトルを表わす.

(b) 図 2.4 (b)の条件において  $-3g$  で強く励起した  $-g/-3g$  WBDF 像. 挿入図は回折パターン. 黄矢印は転位幅を示す. 黄実線は  $br$  の方向を示す( $g \parallel br$ ).

ファイルを表わす模式図である. 入射波に対し反射面は分解転位の内部よりも外側の湾曲が強いため,  $g(d')$ のプロファイルでは  $x'$ よりも  $y'$ が強く励起され,  $-g(d'')$ プロファイル

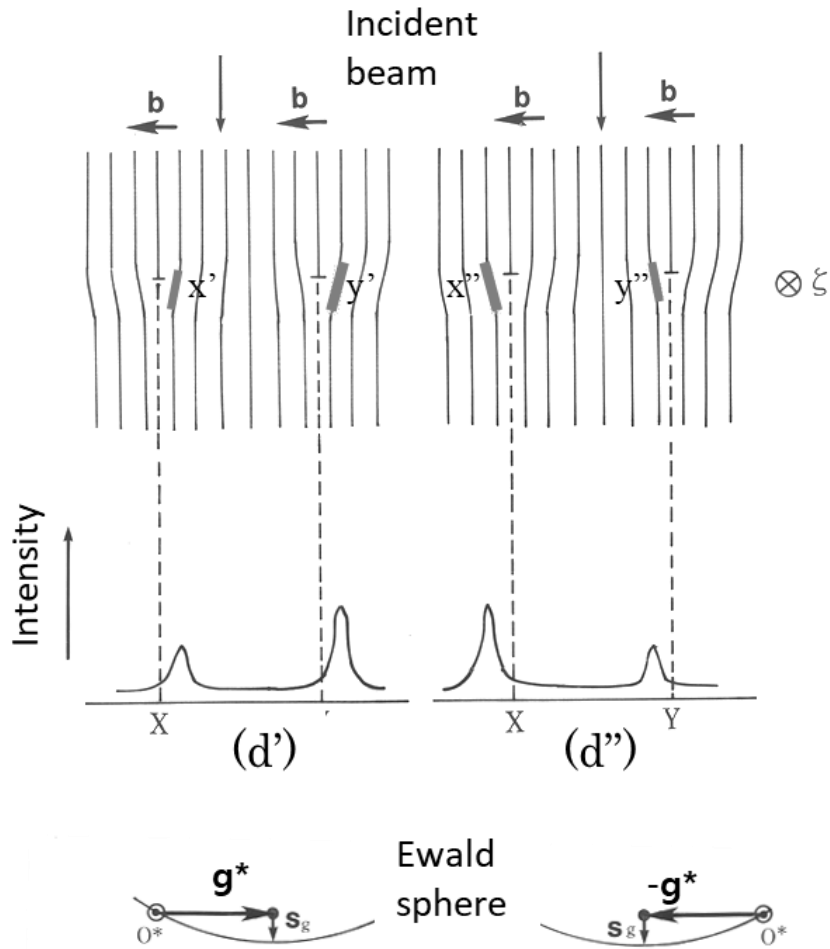


図 2.7 ショックレー部分転位のペアに対し  $g$  の向きを逆転したときのビーム強度プロファイルの模式図[12].

で  $x''$  は  $y''$  より強く励起される. このことから, 図 2.6(a) と 2.6(b) で現れた転位のペアは, 分解転位を構成するショックレーの部分転位であることがわかる.

図 2.6(b) からは, 水平方向の転位が持つ拡張幅はおよそ 7.2nm であり, 回折パターンから伸びる黄色補助線となす角度から,  $b_T$  と転位線  $\zeta$  の間の角度は  $45^\circ$  であることがわかる. これは CTEM モードにおいて得られた拡張幅  $7 \pm 1\text{nm}$ [14] と良く一致している.

STEM において  $g/3g$  の条件で WBDF 像を取得する手順の要点を CTEM の場合と比較しながら以下に記す.

- ① ブラッグ条件  $3g$  を満たすように試料傾斜する. (CTEM では  $g$  がブラッグ反射を満たすよう傾斜し, その後  $-g$  の条件までビームの入射角度を傾けてブラッグ条件  $3g$  を満足させる.),
- ② カメラ長を十分長い値(一般に 40~100cm 程度)に設定する.
- ③  $g$  のディスクが中央の STEM 検出器の直上となるように投影レンズを偏向させる. (CTEM では, 小さい対物レンズ絞りを挿入し,  $g$  のみが透過するように位置設定する.)
- ④ 入射ビームを掃引し, 像を取得する.

## 2. 5 まとめ

結晶内の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) を STEM モードに適用することを試みた. STEM において WBDF を用いる利点についても述べ,  $g/3g$  の条件で撮影する実用的条件を示した. Cu-6.44at%Al 合金について測定したところ, 分解転位が独立のショックレーの部分転位になっていることが検出でき本手法の有効性が示された.

## 参考文献

- [1] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2nd ed., (1977) Robert E Krieger, New York, NY
- [2] D.J.H. Cockayne, I.L.F. Ray and M.J. Whelan, *Phil. Mag.* 20 (1969) 1265
- [3] M.H. Loretto and R.E. Smallman, *Defect Analysis in Electron Microscopy*, (1975) Chapman & Hill, London
- [4] R.C. Crawford, I.L.F. Ray and D.J.H. Cockayne, *Phil. Mag. A* 27 (1973) 1
- [5] K. Suzuki, M. Ichihara and S. Takeuchi, *Acta Metall.* 27 (1979) 193
- [6] H. Saka, M. Kawase, A. Nohara and T. Imura, *Phil. Mag. A* 50 (1984) 65
- [7] D.M. Maher and D.C. Joy, *Ultramicroscopy* 1 (1976) 239
- [8] C.J. Humphreys, *Ultramicroscopy* 7 (1981) 7
- [9] P.J. Phillips, M.C. Brandes, M.J. Mills and M. De Graef, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1483.
- [10] P.J. Phillips, M.J. Mills and M. De Graef, *Phil. Mag.* 91 (2011) 2081
- [11] W.L. Bell and G. Thomas, Application and recent developments in transmission electron microscopy, in *Electron Microscopy and Strength of Materials*, G. Thomas, R.M. Fulrath and R.M. Fisher, eds., (1972) Berkley: University of

California Press, 23

- [12] 坂公恭, 結晶電子顕微鏡学－材料研究者のための－, (1997) 内田老鶴圃
- [13] H. Saka, J. Mat. Sci. 51 (2016) 405
- [14] H. Saka, Y. Sueki and T. Imura, Phil. Mag. A 37 (1978) 273
- [15] H. Saka, M. Yamamoto, Y. Shiraishi, M. Amano, T. Goto, T. Suzuki, S. Arai, K. Sasaki, Extended Abstract of a Microscopy and Microanalysis 2013 in Indianapolis (M&M2013), (2013) 1788
- [16] H. Saka, Phil. Mag. Lett. 94 (2014) 4455



## 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

### 3.1 緒言

イオン注入技術を材料/デバイス加工への応用に関し、薄膜剥離に用いるアイデアの発端は、原子炉内壁の放射線による脆化とされる[1]。1995年に Bruel らは、絶縁膜上 Si 薄膜 (Silicon on Insulator, SOI) を持つ半導体ウェハ構造の作製プロセスにおいて、Si 薄膜層の剥離および転送技術に水素イオン注入を用いたことが SOI 構造形成プロセスへの応用において重要な展開点となった[2, 3]。これはシリコン支持基板と親水性貼り付けをされた酸化膜付イオン注入基板から、加熱処理により瞬時に薄膜層が取り出されるものであり、高い結晶性、高精度かつ省資源（シリシロは nm オーダ）等の特徴を持つ。高集積、高速かつ低消費電力を実現する SOI 構造デバイスの作製に最適なプロセスとなっている。実用化は進んだが、この手法には未解明の基礎的物理現象が多く残されている。

この手法の最も特徴的かつ興味深いのは剥離の発現機構である。本章では新たな加工手法への展開を視野に、この剥離発現のメカニズムの解明と発現効率の向上手法の探索を目的とした。そのために剥離発現前後の結晶欠陥分布の変化を透過電子顕微鏡 (TEM) による観察を主体に評価検討を試みた。

### 3.2 水素イオン注入剥離法による薄膜作製

SOI 薄膜構造は、バルクシリコンに対し素子間分離が容易であり、高集積、高速動作、低消費電力、高耐圧、高耐放射線等の特徴を持つ[3]。従来、半導体 SOI 構造の形成法には、酸素イオン注入 (SIMOX) 法と張り合わせ法が代表的な形成法であった。SIMOX 法[4]は、Si 基板に酸素イオンを注入し、高温で熱処理を行ない注入酸素領域の酸化シリコンが絶縁膜として機能する手法である。張り合わせ法と比較すると、膜厚の制御性と均一性に優れ、工程が容易でコスト的にも有利という特徴がある。しかし、SIMOX 技術では、600°C程度の加熱中に酸素イオンを  $10^{17}\text{cm}^{-2}$  台後半程度の注入量が必要であるため長時間のマシントイムが要求される。また酸素イオンの原子量は 16 であり、Si 結晶への照射損傷も著しい。一方、貼り合わせ法は、機械研磨による膜厚コントロールが必要で、結晶の浪費があり低コスト化と面内均一性確保に課題があった[6, 7]。

ここで取り上げる水素イオン注入剥離法は SmartCut と呼ばれ、SIMOX 法と貼り合わせ法の両者の長所を併せ持つ方法である。この手法の基本プロセスの概要を図 3.1 に示す[7]。このプロセスでは Si ウェハは 2 枚(シード基板 A と支持基板 B)を使用する。

#### ① シード基板(基板 A)の熱酸化と水素イオン注入

基板を熱酸化して表面に酸化膜を形成する。この酸化膜は最終的に SOI の埋め込み絶縁膜となる。この基板 A に Si 薄膜層の厚さに相当する深さにイオン注入層が生じるよ

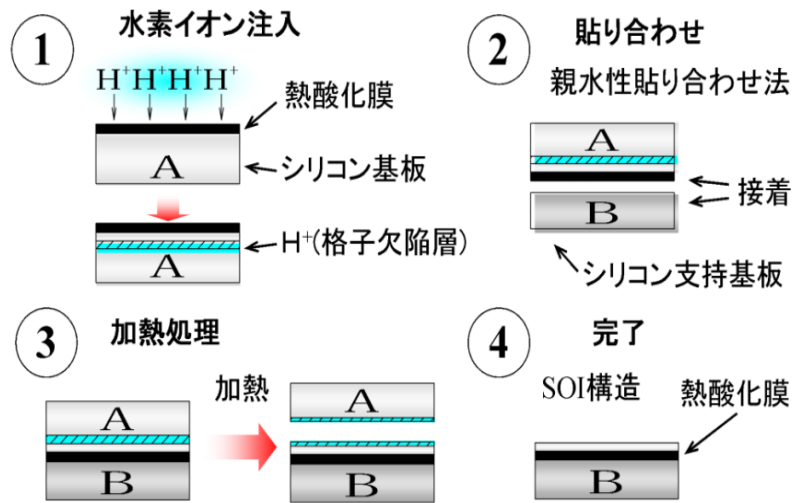


図 3. 1 水素イオン注入剥離法を用いた SOI 構造形成プロセス[5]

うに，表面から水素イオンを注入する．

#### ② 洗浄・貼り合わせ

親水性表面処理を行なった基板 A と支持基板 B を貼り合わせる．

#### ③ 加熱処理(アニール)

支持基板 B は基板 A にとり支持と補強の役割を持つ．500°C程度の熱処理によりイオン

注入された基板 A 内の水素イオン注入層を境にウェハ全面が一瞬で剥離する．熱処理

中にイオン注入された基板 A 中の格子欠陥層に存在する微小なバブルが貼り合わせ面

に平行なクラックに成長し剥離へつなぐと考えられている．この結果，支持基板 B が

SOI 構造となる．剥離直後の基板表面の粗度は数 nm 程度である．

#### ④ 研磨

支持基板 B の表面を平坦化のため研磨する．Si 基板 A は通常のポリッシングを行うこ

とで、再度基板として利用できる。

この水素イオン注入剥離法では、SIMOX 法と同様に Si 薄膜層の厚さをイオン注入の加速電圧により正確に制御可能である。剥離が生ずるに必要な水素注入量は SIMOX 法に必要な量より一桁少ない  $10^{16} \text{cm}^{-2}$  台の前半である。さらに注入するプロトンの原子量は 1 と SIMOX で用いる酸素の 16 に比べ極めて小さいため、照射時に Si 基板の原子のはじき出しやカスケード衝突の確率が小さく、イオンの飛程距離の深さ方向分散も小さくなる。それゆえ SIMOX 法に比べ圧倒的に照射損傷は少なくなる。また貼り合わされた後イオン注入欠陥層の近傍域は表面側となり研磨で除去されるので Si 結晶の品質は良好に保たれる。

この水素イオン注入剥離法の最大の特徴は、アニールにより結晶欠陥に関係する微小なバブルの成長に伴う剥離現象を利用して、膜厚均一な剥離が発現することである。本手法は現在産業応用面で急速に開発が開始され、現在 SiC やダイヤモンドなどの薄膜作製をはじめ他種材料の微細加工へ技術移転されるに至っている[8]。

### 3.3 水素イオン注入欠陥と薄膜剥離の関係

水素イオン注入により生成される欠陥は基本的にフレンケル対と呼ばれるもので、結晶の Si-Si 結合を切断し原子間空孔や格子間原子を形成する。前節に記したとおり、原子量の小さい H イオンの注入においては、原子量 28 の Si 結晶内において Si 原子のは

じき出し（ノックオン）やカスケード衝突は確率的に稀である。したがって多くの水素イオンは格子間原子となるか、あるいは化学的に極めて活性であるため、切断された Si の未結合手の一部と結合し終端する。また一部は水素複合体あるいは水素の集合体を形成すると考えられている[9,10]。ラマン分光法と赤外分光法において Si-H 結合の局在振動モードが確認され[10]、水素注入により {111} 面の Si-Si 結合が切断され、Si-H 結合が形成されることが示された[11]。これら欠陥が大量に集積し、サイズが 1nm 程度を越えるものは TEM で観察可能となる。100°C以下のイオン注入では照射量により非晶質化が進む中で{113}面上に格子間型積層欠陥転位ループが形成される[12]。これは Si-H 近傍に大量に水素が入り込むことにより、{111} 面上の円板状の欠陥に水素が入り込んだ特異な構造を持つレンズ型バブルとして観察される[13]。これはプレートレットと呼ばれる[13,14]。{100} 面上では周囲のマトリクスが結晶のとき円板状欠陥であるが、マトリクスが非晶質あるいは高温では球状のバブルとして発達する[14]。

バブルは注入イオンの蓄積と加温により体積を増し互いに合体し成長を続ける。その後試料表面を押し上げ支持基板等があればウェハ全面にわたる膜厚一定の剥離を引き起こす。支持基板がない場合、表面にブリストアと呼ばれるドーム状の構造が形成される。これはバブルが成長し表面上に現れたものであり、一般に固く脆いとされる Si 等の半導体材料においても塑性変形を起こしている[15]。

水素イオン注入により生成される欠陥の分布は Ziegler らの計算法 (SRIM) により確

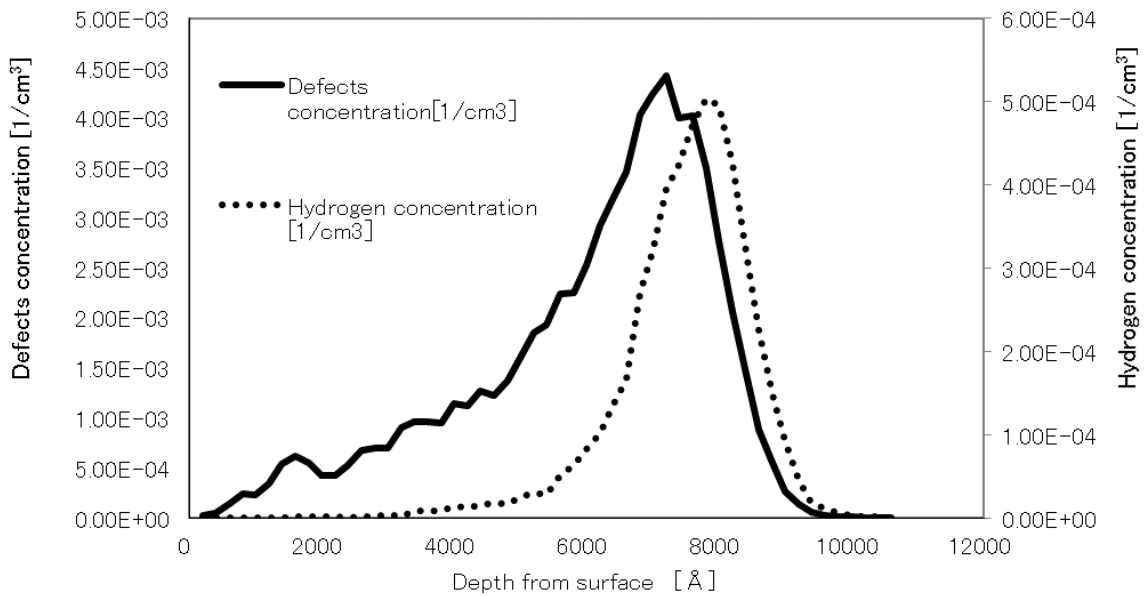


図 3. 2 Si に水素イオン注入した場合の深さ方向の水素イオン注入濃度および生成される空孔（点欠陥）濃度の深さ方向分布[16]

度よく定まる [16]. 図 3.2 は Si 中の水素イオン注入時(注入エネルギー：80keV)の水素濃度と空孔濃度（点欠陥）の断面プロファイルである. 注入水素は注入エネルギーの大きさにより定まる飛程距離（projection range,  $R_p$ ）を中心に深さ方向にガウス分布的拡がりを持つ. イオン注入法における濃度ピークの深さ方向の拡がりは注入イオンの質量 ( $Z$ ) に強く依存する. したがってある一定の深さに効率的に高濃度のイオン注入領域を形成するためには, すなわち鋭い注入ピークを得るためには  $Z$  が小さい水素が最適である. 一方照射される側の Si 基板（ターゲット）内にイオン注入時に生成される欠陥（空孔）濃度の深さピークは,  $R_p$  よりも若干浅い位置に存在する. これは注入イオンがターゲット原子と衝突する確率が低いこととターゲット内で減速し停止する寸前のイオンとターゲット間のクーロン力により注入欠陥が多く形成されることによるとされている [17].

本実験では 80keV の注入エネルギーで水素イオン注入した場合、およそ  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の注入量を超えると、断面 TEM 観察において表面から深さ一定の領域で帯状の注入欠陥層のコントラストが観察可能となった。注入量を  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  まで増しても水素と欠陥の濃度は注入量に対し線形に増加するのみで分布形状に変わりはなかった。このオーダーの注入量領域では水素と欠陥の濃度を TEM で観察すると欠陥層の厚さは注入量が増すにつれ厚くなるが、図 3. 2 で示されるように深さ  $R_p$  に対し浅い側のスロープの傾きは深い側に比べ小さい。欠陥濃度がある一定量に達すると欠陥層が可視化されることから、TEM では注入量が増していくと欠陥層の厚さは主に浅い側に広がるように観察される。

### 3. 4 実験方法

本実験では p 型シリコン(抵抗率 3~5 $\Omega$ cm) を標準試料として用い、イオン注入の加速電圧は 80kV を標準とした。イオン源はマイクロ波プラズマ等で水素ガスを +イオン化した単原子とし、質量分析器を経由して試料に照射される。結晶方位により深さ分布が異常に広がる現象(チャネリング)を避けるためイオンビームは試料に対し垂直方向から 7° 傾斜させて注入した。試料台温度は室温の状態に注入した。注入装置は 3 種の装置を利用した。第 1 の装置は日本原子力研究所(当時)高崎研究所イオン照射施設(TIARA) に設置の 400keV 型イオン注入装置である。この装置では、注入可能なイオ

ン種が多く、試料台を液体窒素温度から最高 600°C程度の温度条件で注入が可能である。2 番目は株式会社イオン工学研究所(当時)所有の 200keV イオン注入装置である。3 番目は若狭湾エネルギー研究所(当時)に設置の 200keV 型イオン注入装置である。この装置では試料台温度 200°C程度の加熱中注入が可能で、ビーム走査は不可能であるが比較的大きいビーム電流 (数 $\mu$ A 程度) を得ることができる。

イオン注入した試料は 700°C程度に加熱し剥離を表面に生じさせ、その加熱前後の表面形状の変化と試料内部の結晶欠陥を比較検討する。試料加熱は汎用電気炉あるいは光学顕微鏡用その場加熱試料ホルダー内で行なった。試料断面の結晶欠陥の評価には透過型電子顕微鏡 JEM-2010 を 200kV で高分解能観察 (HRTEM) 法を主体に実施した。TEM 試料の作製は主に切り出した試料を薄膜研磨後、アルゴンイオンミリング法により作製した。表面形状の観察には走査型電子顕微鏡 JEM-6335F を、表面形状の計測にはオリンパス NV-2000 型原子間力顕微鏡を用いた。

### 3. 5 実験結果

図 3. 3 は本実験で水素イオン注入により形成された欠陥層近傍の断面 TEM 像である [18]。その拡大したものを図 3. 4 に示す。欠陥層内にはプレートレット欠陥が観察



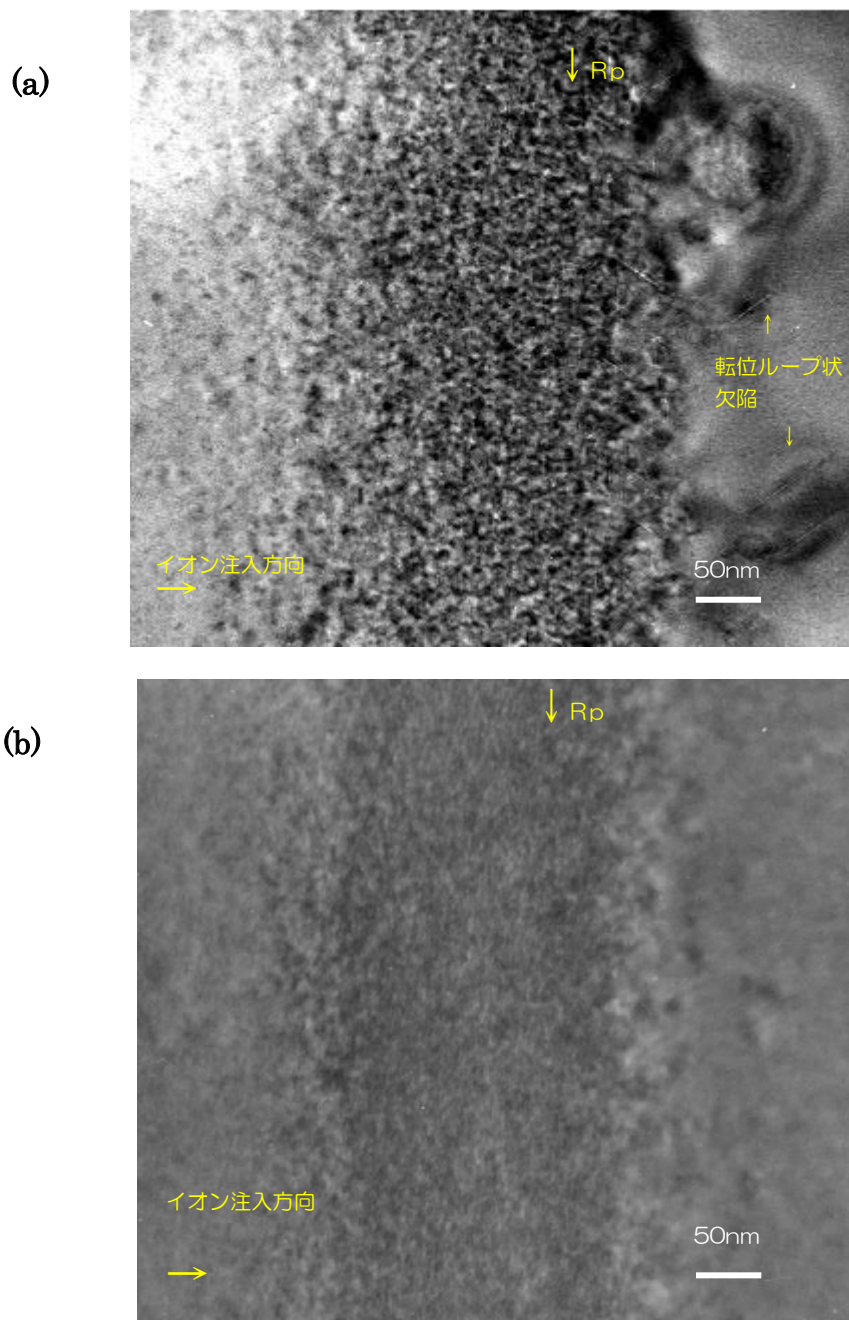


図 3.3 水素イオン注入後の試料断面 TEM 像. イオン注入により生じた深さ 700nm 近傍の欠陥層. (a)注入量  $10 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , (b)  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . 左が表面.

できる. 高分解能透過型電子顕微鏡法 (HRTEM) から欠陥層内の水素プレートレットは, (1 1 1) 面上に配置された水素の飽和に由来するとされている[13]. またプレー

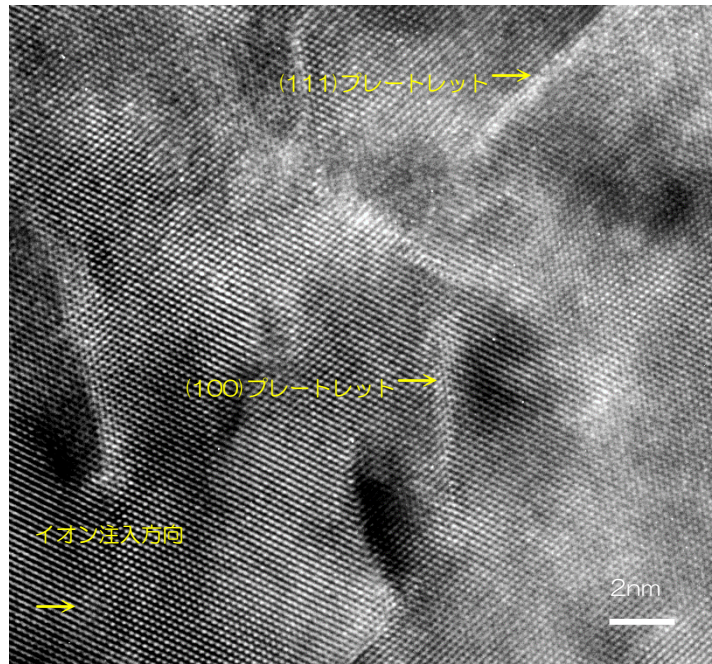


図 3. 4 イオン注入欠陥層内  $R_p$  近傍の拡大図.  
HRTEM によるプレートレット欠陥 (100) 面と  
(111) 面を記す. 左側がイオン入射方向

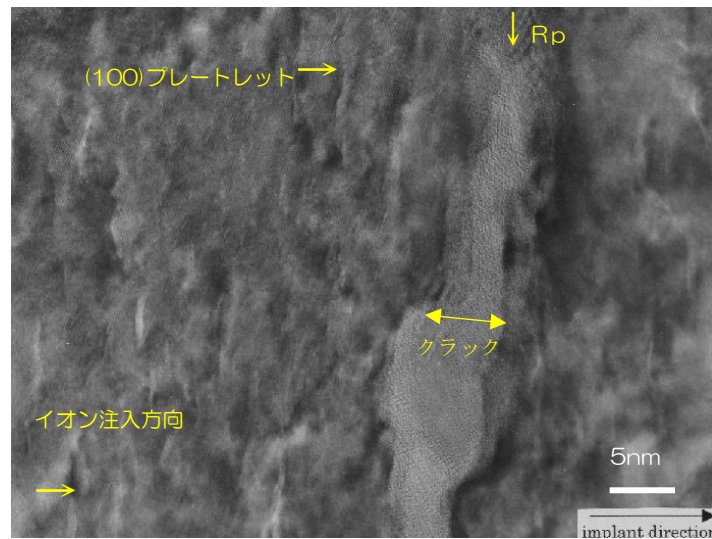


図 3. 5 475°C加熱後の欠陥層の断面 TEM 像

プレートレットは高密度のガス分子を含み、内部圧力が 1GPa 以上であるとされている。Asper  
らは  $\{100\}$  欠陥のサイズの典型的な分布を調べ、ガウス分布に沿うことを報告した

[19]. さらに、アニーリング時の欠陥密度の減少および欠陥サイズが報告されている。Weldon らは赤外分光法を用いて Si-H 結合の形成を調べ、アニールの際にトラップされた水素原子が拡散して微細なバブルを形成し、アニーリング中にバブル内の高圧ガスが膨張・成長の推進力となり、ウェハ表面に平行な (1 0 0) 面に沿って微細なバブルが成長しながら相互に連結しキャビティに成長すると推察した[20]。最終的に注入イオンの最大濃度領域となる深さでキャビティの連結がクラックあるいは剥離を誘発させる。その加熱時の断面 TEM 像を図 3. 5 に示す。深さ  $R_p$  近傍に (1 0 0) 面に沿ってクラックが形成されているのが確認できる。

全てのバブルおよびキャビティが連結された後、貼り合わせウェハがクラックに沿って完全に分離するためには水素注入量は  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  以上の注入量が必要であることが試料加熱実験からわかっている。また貼り合わせウェハが存在しない場合、キャビティは広範囲に連結することができず、その結果、局所的に劈開し表面側のシリコン薄膜層が小片となり飛び散ることになる、この状態をフレーキングと呼ぶ。小片が解離した跡にはクレータが残される。ブリストアの発生する深さおよびフレーキングで発生する小片の厚さは  $R_p$  にほぼ等しいと報告がある[21]。

### 3. 6 プレートレット分布の加熱による変化

本研究ではプレートレット分布の加熱による変化を TEM により詳しく評価した。図

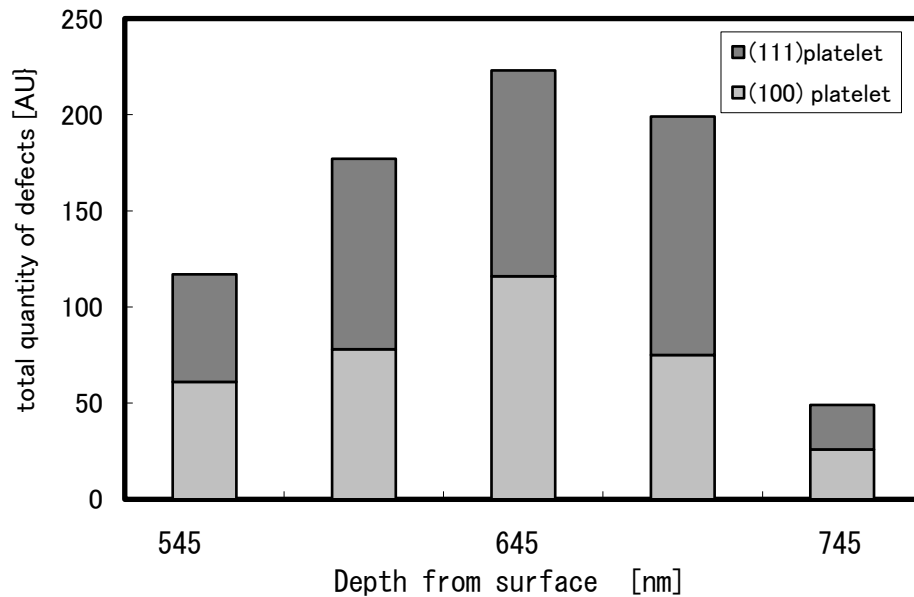


図 3. 6 プレートレット欠陥量の深さ方向分布

3.3 (a)にはイオン注入量  $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  による欠陥層の断面 TEM 像を示した。電子線入射方向は  $[1\ 1\ 0]$  である。この欠陥層は表面から約 650nm の深さを中心に厚さ 200nm の厚さを持ち、SRIM により求まる欠陥濃度のピーク深さ相当する。Rp の深さは欠陥層の厚さ中心より深い位置となり、深さ 700nm 近辺と考えられる。TEM で観察可能な欠陥層近辺に存在する結晶欠陥は大きく以下の 4 種に大別することができる [22]。 (1)Rp 近傍に表面と平行して存在する  $(1\ 0\ 0)$  プレートレット欠陥 (図 3.4 参照), (2)Rp 部とそのやや深部域に多く分布する  $(1\ 1\ 1)$  プレートレット欠陥 (方向は表面に対し約 60 度前後傾いている成分, 図 3.4 参照), (3)欠陥層全体に分布し欠陥層のコントラストを形作る点欠陥の集合体。そして(4)Rp の深部に点在する大きな転位ループ状欠陥 ( $(1\ 1\ 1)$  プレートレット欠陥と酷似, 図 3.3(a)参照) である。

注入量が  $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の試料について (1 0 0) および (1 1 1) プレートレットそれぞれの欠陥量 (プレートレット平均長さとその密度の積) を求め深さ方向分布の概形を表わしたものが図 3. 6 である. この欠陥量分布の概形は SIMS を用いた断面方向の水素濃度分布と相似形である. 欠陥量は欠陥層中央から  $R_p$  近傍に多く分布している.

剥離現象がおこる  $R_p$  近辺に多く存在する (1 0 0) プレートレットおよび (1 1 1) プレートレットの長さや密度について注入量により変化を計測した結果を図 3. 7 に示す. 注入量  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の 2 試料においては, 欠陥量分布において (1 0 0) プレートレットは欠陥層中央近傍に数多く存在し, 長さは  $R_p$  近傍 (欠陥層内の表面から  $2/3$  程の深さ位置) が最も長い. 一方 (1 1 1) 欠陥は密度・長さともに  $R_p$  よりやや深い位置で最大となることがわかった. いずれのプレートレットも, 注入量の影響は小さく, また長さも同じ傾向を有する. すなわち, 深い領域に位置する欠陥は, 浅い領域に位置する欠陥よりもサイズが大きい.  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  の試料については, 先の 2 種とは異なる分布を示していた. その理由は後述する.

注入量を  $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  以下で減少させると (1)~(3) の欠陥量は減少し, 深い領域に存在する転位ループ状大型欠陥 (4) は見えなくなった. 欠陥層全体の厚さは注入量とともに増加した. 次に注入量  $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  注入された試料を  $375^\circ\text{C}$  および  $475^\circ\text{C}$  で加熱後観察を行なったところ  $375^\circ\text{C}$  加熱後,  $R_p$  に位置する (1 0 0) 欠陥は膨張しクラックへと変化した [23]. さらに  $475^\circ\text{C}$  加熱後の試料 (図 3. 5) では欠陥は大幅に減少し, 深さ

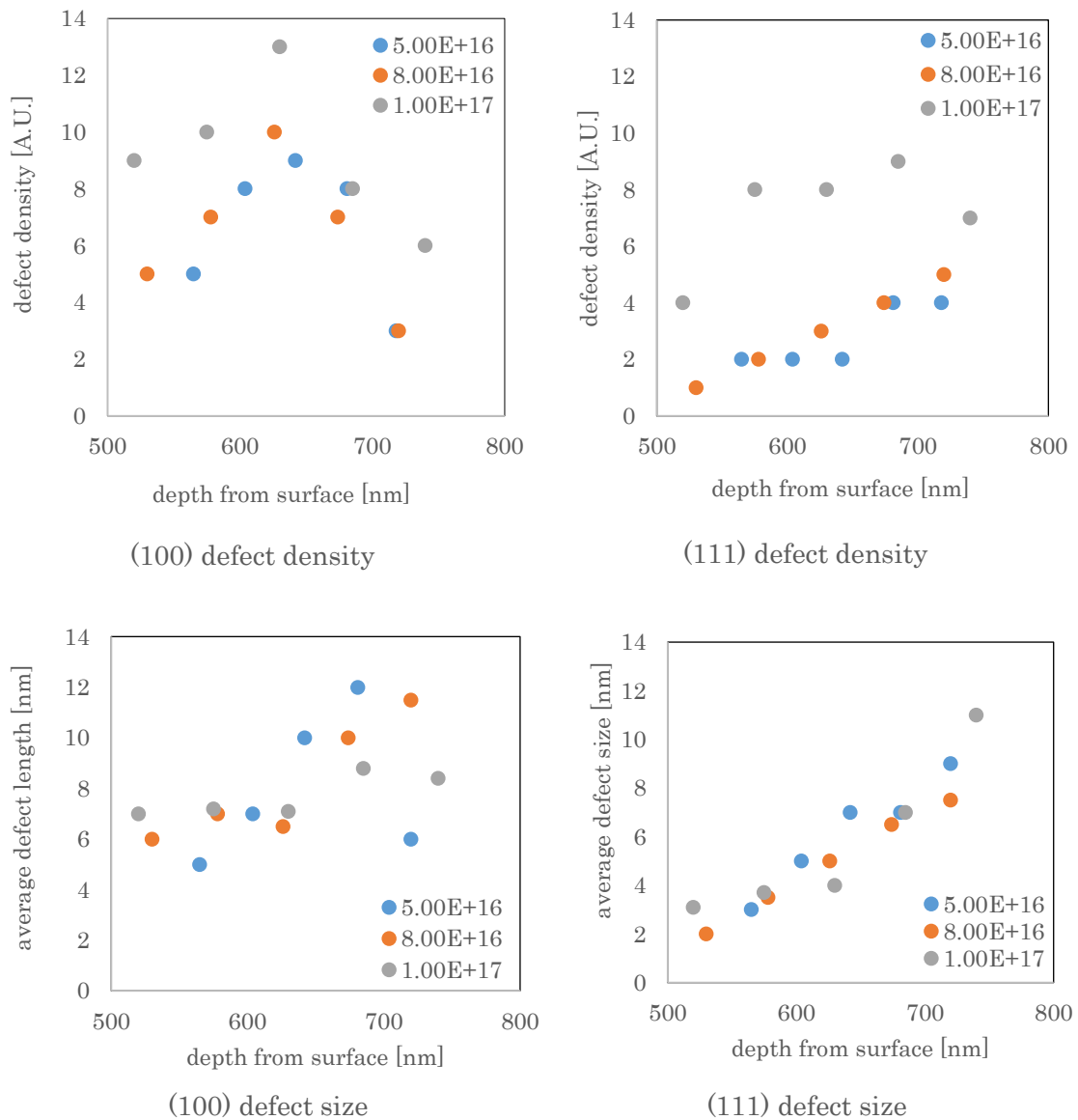


図 3. 7 欠陥層内のプレートレット欠陥の深さ分布

R<sub>p</sub> に位置するクラックはシリコン基板全体にわたり表面に平行な方位につながり薄膜剥離が観察された。

(1 1 1) プレートレット内に包含する大量の水素は加熱により (1 0 0) プレートレットの密度が高い R<sub>p</sub> 位置に移動して滞留し、ガス圧の上昇により剥離が発現すると

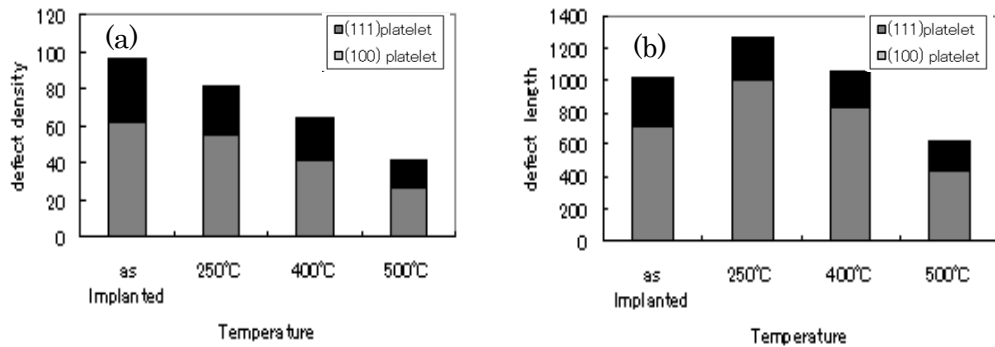


図 3. 8 加熱前後のプレートレットの (a) 密度と (b) 平均長の挙動

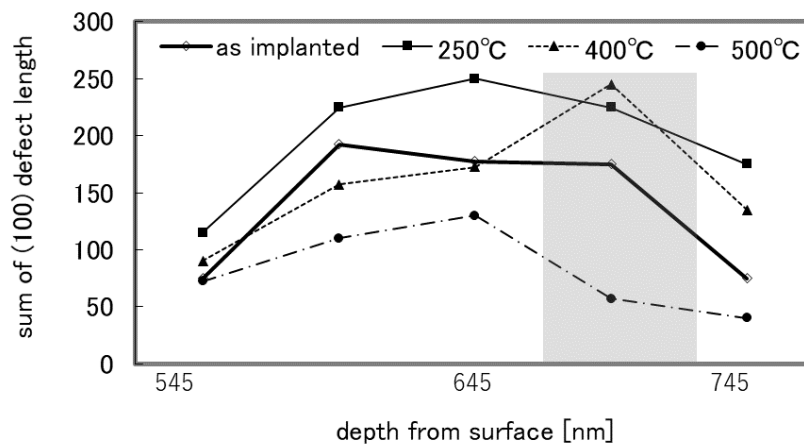


図 3. 9 加熱中の(100)欠陥長の変化

推測できる。

次に加熱温度を広く変えて詳しく検討した。加熱前後の欠陥層内のプレートレット長さの総計（観察領域の単位面積あたりのプレートレット長の総計）と密度の変化を図 3. 8 に示す。プレートレットの数は加熱により減っていくことがわかる [24]。また長さ総計は 250°C 近辺で最大となりその後減少していくが、(1 1 1) プレートレットは加熱とともに減少しており、250°C 近辺で最大となるのは (1 0 0) プレートレットの長さ総計である。さらに詳しく (1 0 0) プレートレット長の総計の加熱前後の挙動を調べた結果が図 3. 9 である。

欠陥層内のプレートレット長の総計は 250°Cで最大であり欠陥層の深さ方向中央部にピークを持つ。400°C加熱では Rp の深さ近辺 (図 3. 9 のグレーのハッチング部分) で極大となり、(1 0 0) 方向に多数の微小クラックあるいはマイクロキャビティを形成していることを示している。また、500°C加熱では剥離が既に生じており Rp 近傍でも相対的にプレートレットが減少していることが確認できる。この結果はバルク試料の加熱による剥離現象と整合がとれている。これらから欠陥内の水素が加熱によりプレートレットあるいはキャビティを増長させ、その力が (1 0 0) に沿ったクラックを引き起こし最終的に最も (1 0 0) プレートレットの多い Rp 近傍でクラックが結合し剥離にいたると結論できる。500°Cでは欠陥の修復が進み全体の欠陥量は大きく減少していた。

HRTEM 像からプレートレットは格子間原子が包含されている積層欠陥と表現することができる。その格子間原子は水素イオンあるいは水素分子 ( $H_2$ ) と考えられ、プレートレットを横切るシリコンの結晶格子には歪みが生じる。[1 1 0]方位で観察した場合、通常 Si の結晶格子間隔は約 0.3nm であるが、プレートレットのコントラストを横切る格子の間隔はこれと異なる箇所が多く見られた。その間隔は欠陥層内の深さによって変わることは無いが、注入量によって変化することがわかった。その結果を図 3. 10 に示す。ここで格子間隔 0.3nm に対して、その 1/2 である 0.15nm が観察から判断できる歪みの最大値すなわち歪量の飽和点である。したがって、注入量が  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  を



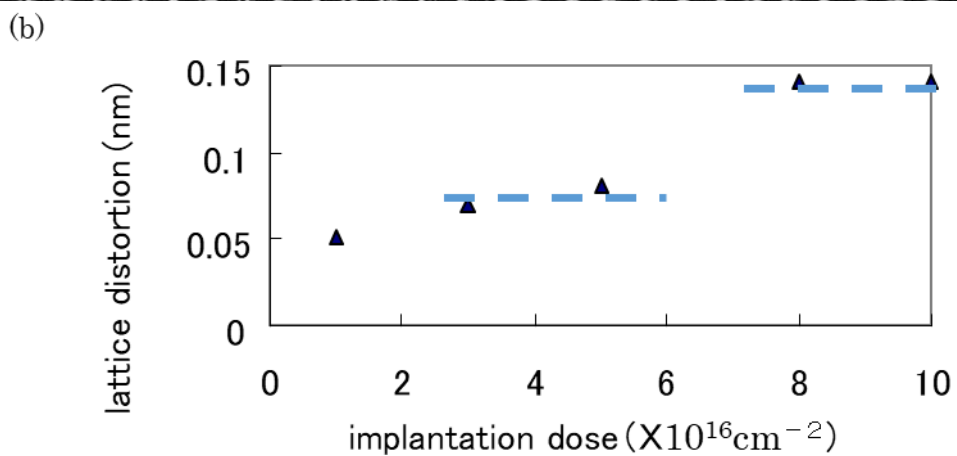
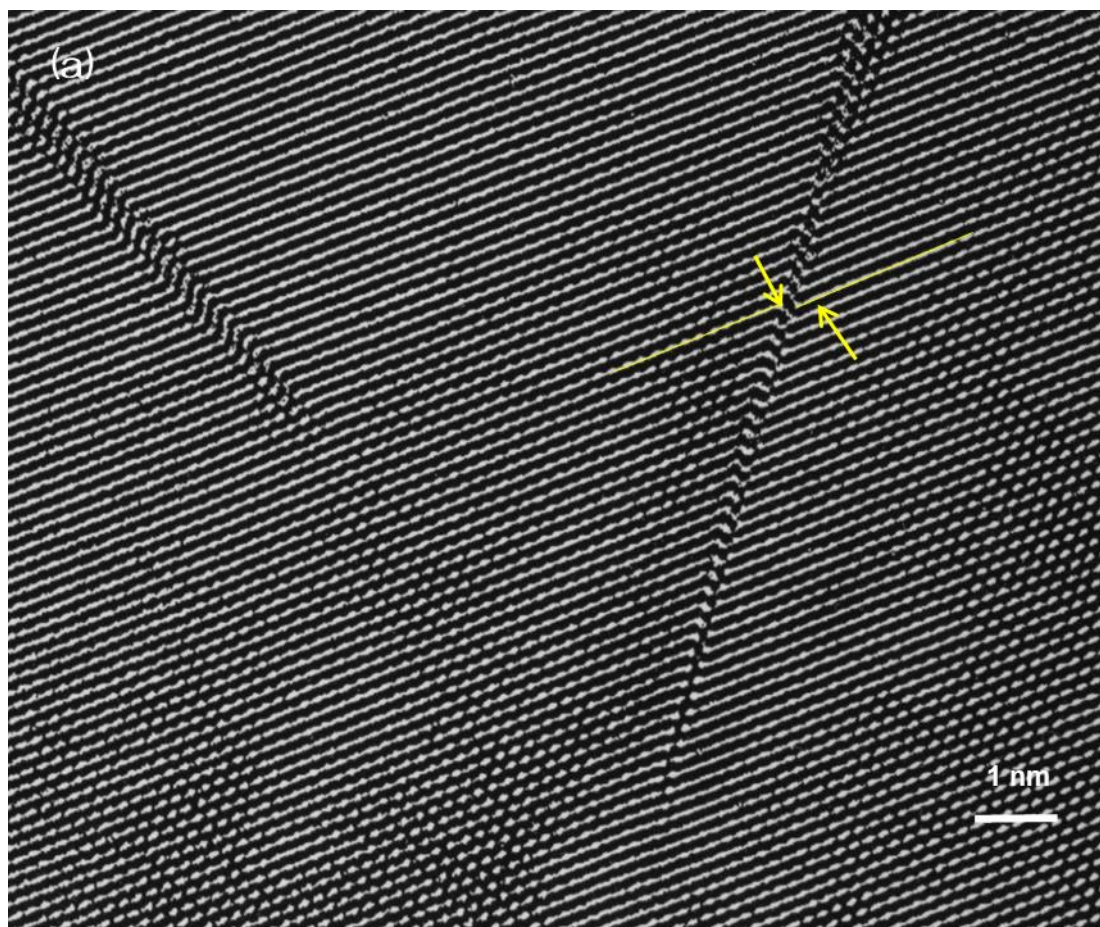


図 3. 10 プレートレットの HRTEM 拡大図と格子歪みと注入量の関係. (a)内矢印間は横切る結晶格子のズレを表わす. このズレの大きさはプレートレット厚みと等価. (b)格子歪みすなわちプレートレットの厚みと注入量の関係

超えると歪量は飽和している. このことは, 図 3. 7 において注入量が  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  のとき, プレートレット密度の分布が他の試料と大きく異なったことに関連している. 一方,

注入量  $1, 3, 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の 3 試料における歪量の大きさはわずかに注入量に従い増加している。このわずかな変化量はプレートレット周辺に蓄えている水素量を表わすと同時に、その歪量は原子間距離のおよそ  $1/3$  個分の位置ズレから大きく離れていない。このことは積層欠陥がとりうる格子ズレ間隔の  $1/3$  と整合しながら水素を蓄えていることを示唆している。注入量の変化はプレートレットの数や長さへ与える影響よりもむしろ格子歪み量に与える影響が大きく、剥離現象が発現する臨界の注入量である  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の近傍で大きく変化する。すなわち、この点が水素貯蔵量を表わす発現の可否を握るキーポイントの指標であると結論できる。

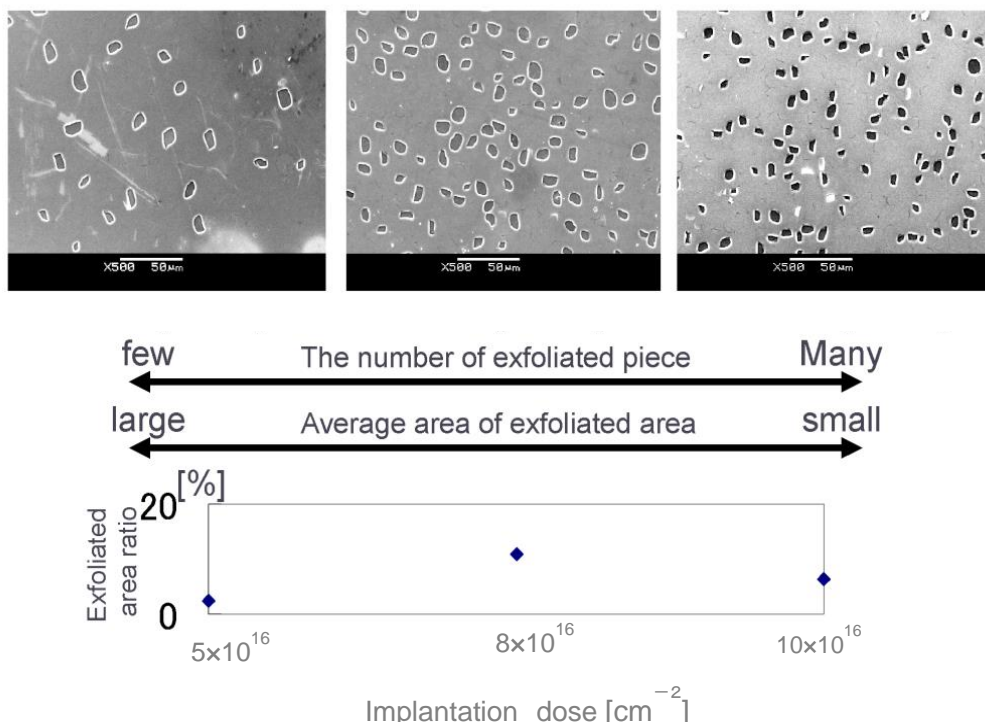


図 3. 11 バルク試料表面における剥離現象の注入量依存性

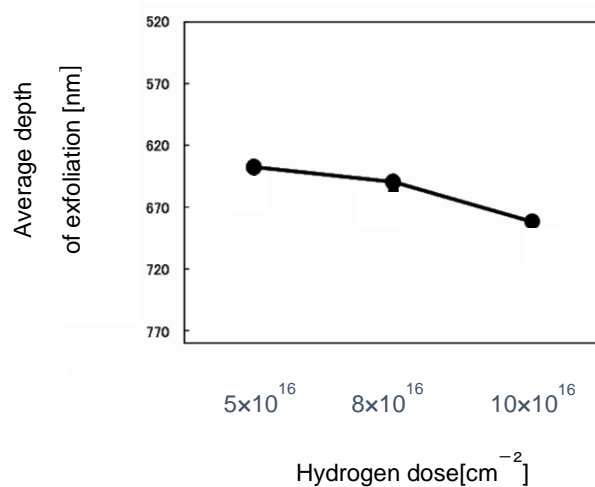


図 3. 12 剥離深さと注入量の関係

注入量の変化がバルク試料における剥離現象へ与える影響を図 3. 1 1 に示す。注入量を増やすと剥離箇所は増えるが一箇所あたりの剥離面積は小さくなる。基本的に注入量が多いほど剥離現象は容易に発現する。すなわち剥離の発生する深さは図 3. 1 2 に示すように注入量が多いほど深い位置で剥離がおきる。注入量が多いほど剥離現象に要する加熱温度は低いし短時間の昇温時間でも発現する。以上の実験から剥離発現のメカニズムを注入量の影響を使ってまとめると図 3. 1 3 を参照して以下のように説明ができる。イオン注入により試料内部に欠陥層が生じる。その欠陥層内の深さ方向に 2/3 の位置が注入水素濃度のピーク深さ (Rp) に相当する。Rp よりわずかに浅い位置がイオン注入による照射損傷のピーク位置である。注入量が多いとき水素濃度ピーク位置近傍のプレートレット内にある水素が加熱により膨張し (1 0 0) 面に沿ってマイクロキャビティを形成し表面側を強く押し出し剥離に至ることになる。一方、注入量が少ないと

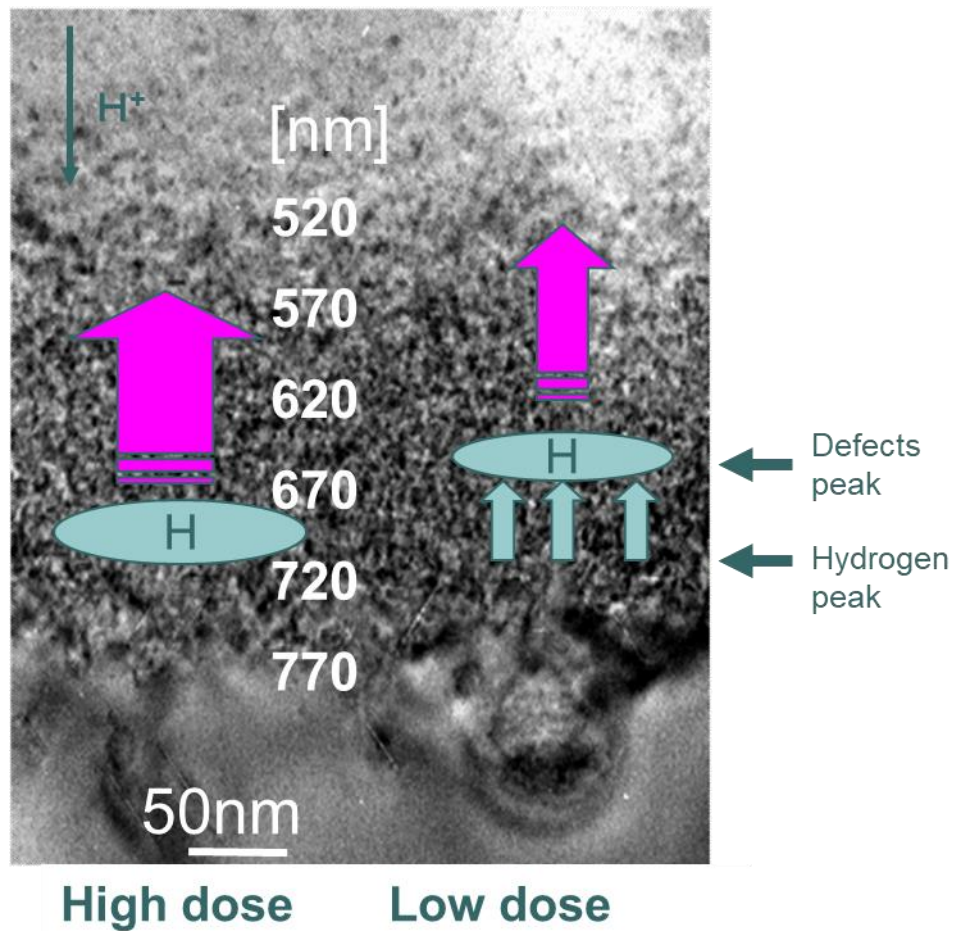


図 3. 13 欠陥層内の水素ピーク位置の注入量による違いと剥離現象発現へ関係性を表わす模式図

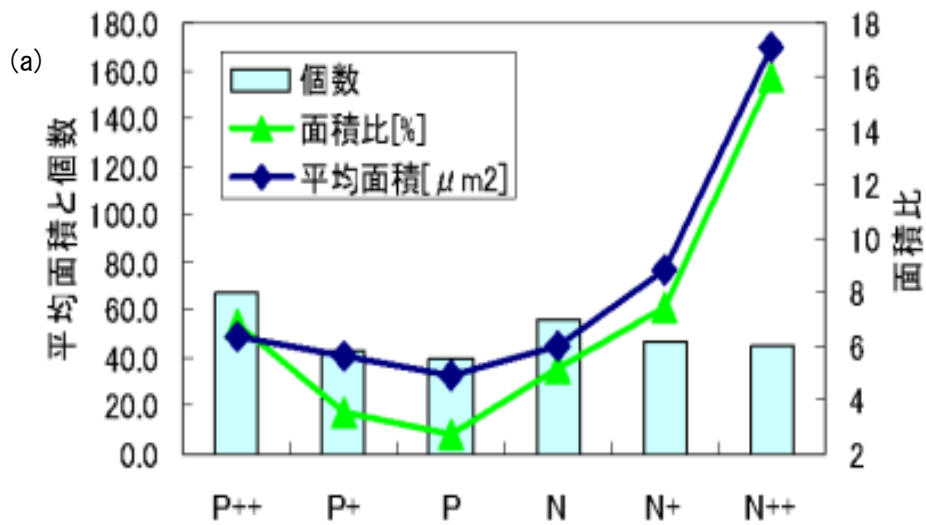
きは  $R_p$  近傍の水素ガスの圧力が剥離まで到達しない。その場合水素は引き続き加熱を続ける間にその中心位置は浅い領域にも拡がることになる。  $R_p$  よりわずかに浅い領域はもともと最も照射損傷が多い領域であり、プレートレットを含め水素のたまり場となる場所が多く存在する。より高温の加熱により  $R_p$  よりも浅い領域の (100) プレートレットがマイクロキャビティへ成長し表面側の押し出すことになる。このとき剥離発現に必要な温度は高くなり、剥離箇所は浅く、広い表面側領域を押し出し剥離現象に至

ることとなる。

### 3. 7 剥離現象の発現効率に与える不純物導入効果

一連の研究の過程で、シリコンの不純物濃度が剥離効率の向上に効果があることが見出されている[24]。本節ではこれについて検討した結果を述べる。熱処理後のシリコン表面にブリストア(表面のドーム状膨張)あるいはフレーキング(表面の小片の剥離)が形成される。このとき表面のフレーキングの発生頻度、平均面積および面積比を SEM 観察から求めたのが図 3. 14 である。水素イオン注入は (100) シリコンに対し、注入エネルギーは 80keV、水素注入量は  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  とした。概ねフレーキングの平均面積は不純物ドーピング量と共に大きくなる傾向が見られた。剥離数もおよそ同傾向を示した。剥離数と平均面積の積である剥離面積率においてもおよそドーピング量に従って剥離は発現しやすい傾向が見られた。特に高リンドーピングの n+試料(0.04Ω)と高アンチモンドーピングの n++試料(0.01Ω)では剥離効率が高まる。特にアンチモンドーピング n++試料においてはフレーキング発現が顕著と言える。

断面 TEM 観察の結果からは n 型(リンドーピング)は p 型と比較すると、欠陥層全体にわたり欠陥量が少ない(欠陥層の厚みも薄い)ことがわかった。p 型と n 型の違いは B-H 対と P-H 複合体の生成効率の違いなどドーピング種により形成される欠陥種の違いが関与していると考えられる[24]。



試料の不純物タイプ (抵抗値 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ], p++:0.02, p+:0.2, p:7, n:2, n+:0.04, n++:0.01)

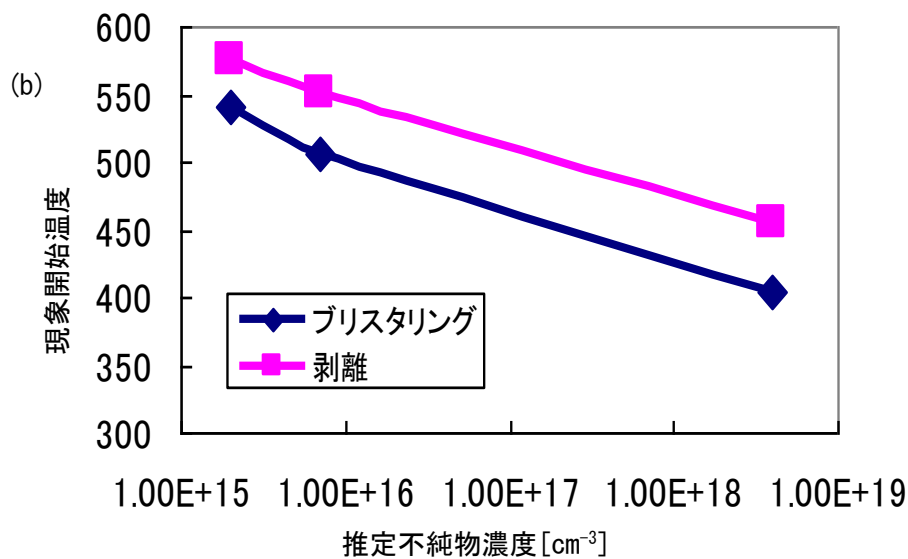


図 3. 14 (a)Si ウェハ内不純物濃度と単位面積あたり剥離箇所数, 剥離平均面積および剥離面積率の関係 (b)抵抗値から推定した不純物濃度と剥離およびブリストリング開始温度の関係

[低温注入実験]

イオン注入欠陥は加熱により修復する。イオン注入中はイオン注入による試料の昇温は避けられない。したがって照射により欠陥を生成すると同時に一部欠陥を修復させて

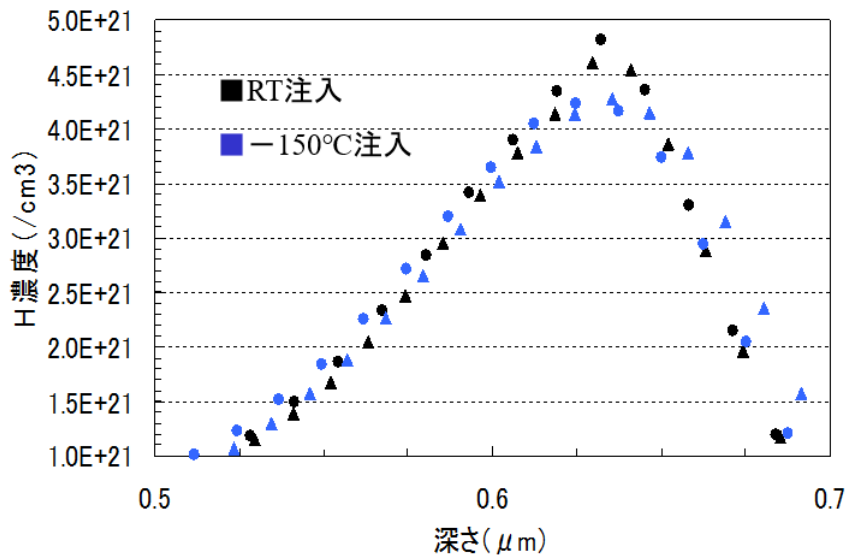
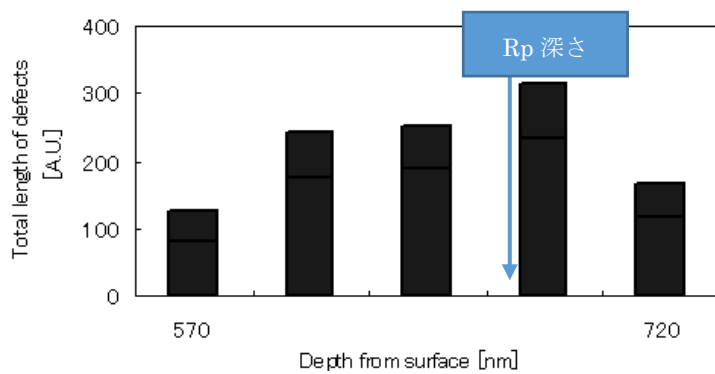
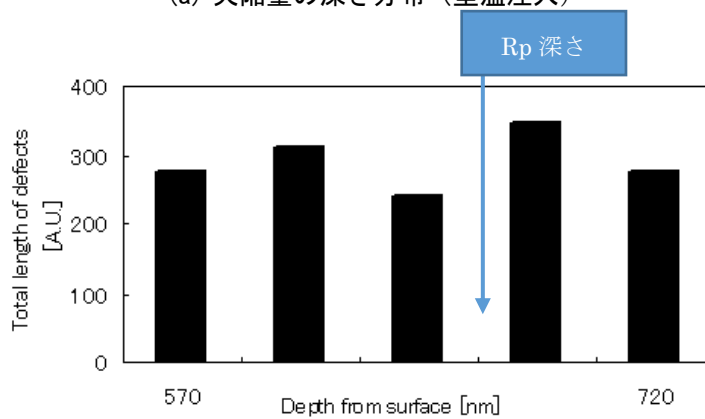


図 3. 15 イオン注入温度が Si 内水素イオン濃度分布に与える影響

いることになる。試料温度を低温に保てば生成される欠陥の量が多くなることが予想される。そこで、欠陥の生成効率向上それに伴う剥離効率向上を期待して試料を低温状態（−150°C）にしてイオン注入を行なったところ、十分な水素イオン注入量がありながらもアニール後ブリストア等の現象が発生しない例があった。そこで室温注入と低温注入のそれぞれについて、二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて水素濃度の深さ分布を調べた結果を図 3. 15 に示す[26]。剥離現象に有効な差異を与えるほど水素濃度の絶対値に差を見出せなかった。室温注入（RT）の水素濃度ピークの形状がわずかに鋭い（ピークが高く半値幅も広い）のはチャネリング現象によるものと解釈される。断面 TEM による欠陥層の深さ・厚さについても大きな違いは見られなかった。しかし欠陥層の高分解能観察を行ったところ図 3. 16 に示すように室温注入では Rp 近傍に欠陥量



(a) 欠陥量の深さ分布 (室温注入)



(b) 欠陥量の深さ分布 (-150°C注入)

図 3. 16 イオン注入温度がイオン注入欠陥層内の欠陥分布に与える影響

のピークを持つが低温注入では欠陥量のピーク位置は広がっている。すなわち浅い領域にも多くの欠陥が発生している。低温注入に対し R T 注入においては注入時にイオン注入による数十°C程度の試料昇温が発生する。いわば室温注入ではアニールしながら注入していることになる。なお欠陥の分布の差異に見られる傾向は前述の p 型と n 型の違いと似ている。p 型と n 型のアニール後の様子を比較すると p 型は n 型に比べ低温あるいは短時間のアニールによりフレーキングが形成される傾向があった。これは n 型

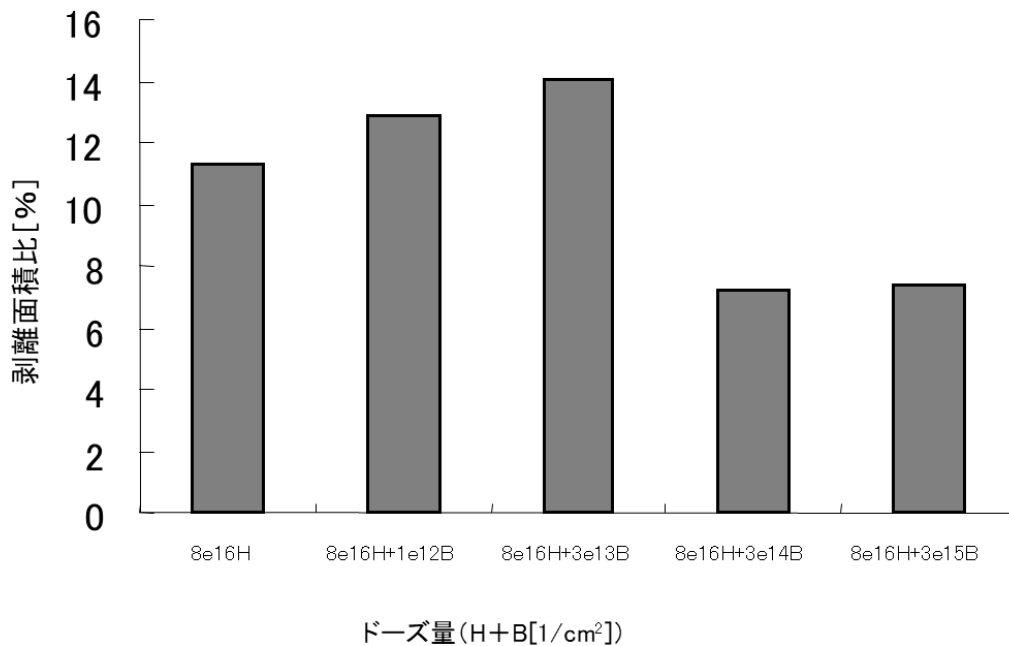


または低温注入では欠陥量ピークがなだらかで浅い位置にも欠陥量が多く、剥離に十分なガス圧が得られにくいのに対して、p型、または室温注入ではRp近傍に欠陥が集中するので、アニール時に水素ガスがRp近傍で局所的に高い圧力を保ち容易に剥離を発生するものと考えられる。

#### [共注入実験]

前記実験で不純物濃度を高くすると剥離効率が向上したことから、水素イオン注入領域に局所的に他のイオンがあると剥離効率の向上が得られるかどうかを調べるため、ホウ素イオン(B<sup>11</sup>)との共注入を行なった[27]。ここではp型半導体に対し水素イオン注入後、ホウ素イオンを加速電圧140keVで注入した。この時ホウ素のRpは水素のRpと同じ深さにそろえる。ただし、ホウ素は水素より原子量Zが大きいため、深さ方向の分散は広くなり広範囲に損傷を及ぼすことになる。従って水素に比べ注入量は低く抑えた。

ホウ素の注入量が $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のとき、表面から600nm~800nmの深さの領域に位置する水素イオン注入による欠陥層の厚さは薄くなることが見出された。表面の剥離効率を比較するため、剥離面積比の計測結果を図3.17に示す。 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ より少ない注入量では、剥離片の数はホウ素注入量に比例し、平均剥離径は水素注入量による影響が強く水素注入量とともに減少した。全剥離面積は、 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ の注入量のとき最大であった。このときの断面TEM観察では、試料片の欠陥層に長い亀裂が観察された。すなわちアニーリング無しでの剥離現象が観察された。



ドーズ量とアニール後の剥離面積比の関係

図 3. 17 水素とホウ素の共注入が剥離現象に与える影響

$3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  を超えるホウ素注入ではホウ素注入がアニール効果をもたらすようで欠陥層が修復する様子が見られ、表面に見られる剥離現象の発現効率は劣化した。注入量が  $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  とさらに低い照射では剥離発現の効率向上に対し有効性が見られた。

化学的に不活性な元素とされるヘリウムを水素に代わり注入した報告もある[28]。ヘリウムのみ注入する場合は剥離現象が発現する臨界注入量は  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  以上と高くなり不効率であった。また加熱後の表面形状がまばらな隆起現象となった、すなわち水素のように結晶面に沿ったフラットな剥離現象は得られなかった。その理由はヘリウム注

入によって形成される欠陥は円盤状のプレートレットではなく球形のバブル状となるためと考えられている。一般的なイオン注入装置においては、水素イオンよりもヘリウムイオンの方が大きなイオンビーム電流を安定に取り出せることが多く、装置の運転コスト面でヘリウムイオンさらにヘリウム分子イオン ( $\text{He}^2$ ) の方が好まれる。そのため彼らはヘリウム注入の前にわずかに水素注入する手法を提案している[28]。水素注入により Si の結合手を化学的に活性な水素が切断する役割を担い、その後のヘリウム注入は結合手が切断された結晶間にヘリウム分子 ( $\text{He}^2$ ) ガスを貯蔵することにより効率的に良好な剥離現象を引き起こすと報告している[28]。

そこで我々は不活性なヘリウムとは異なり化学的に活性なフッ素イオン注入を行なった[28]。300keV のフッ素イオンを注入のフッ素の  $R_p$  は 80keV 水素の  $R_p$  とほぼ一致する。ここではわずかな注入量での剥離現象の発現あるいは水素とフッ素の相互作用による加熱処理無しの薄膜加工を期待した。

フッ素注入後、断面 TEM により欠陥分布を観察したところ、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  のフッ素注入量範囲では、図 3. 1 8 に示すように表面近傍まで広がる厚いアモルファス層が形成された。このアモルファス層の厚さに差は見られなかったのは  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の注入量で既に欠陥量として飽和していることを示唆している。加熱後の表面には剥離現象はおこらなかった[29]。

他方水素とフッ素の共注入(水素  $1 \sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  が注入された試料にフッ素  $1 \times 10^{16}$

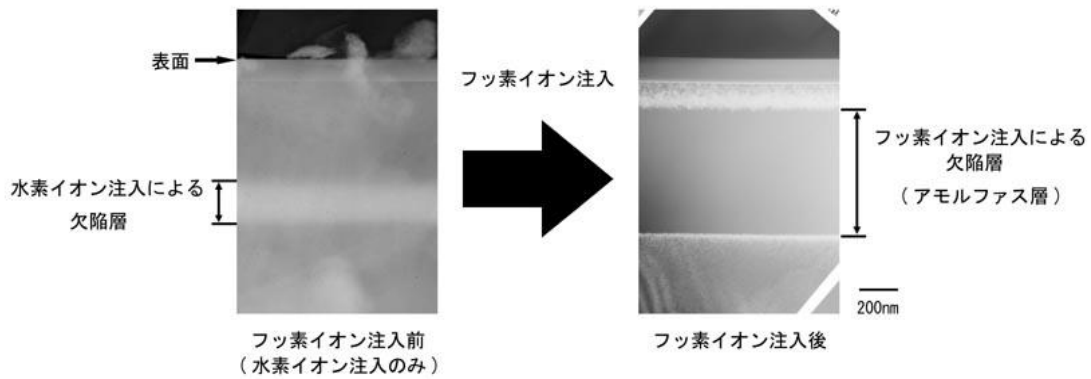


図 3.18 水素イオン注入後にフッ素イオンを共注入した結晶欠陥層の断面 TEM 像

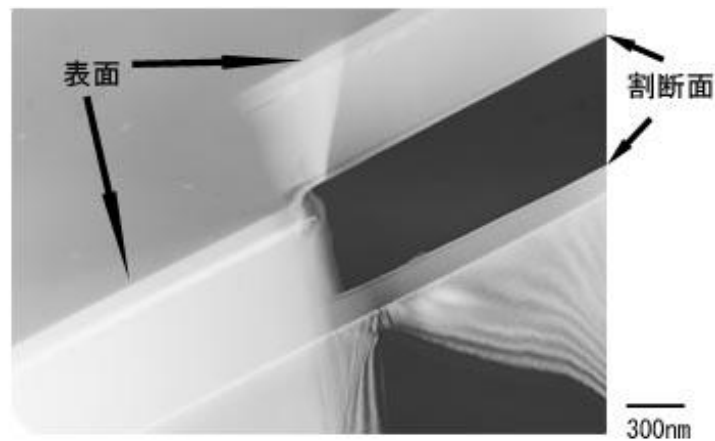


図 3.19 水素とフッ素の共注入を行なったあと加熱前に見られた表面剥離部分の断面 TEM 像

cm<sup>-2</sup>を注入したもの)により形成された欠陥層では、表面側に結晶層が見られた。この試料の 700°Cアニール後に見られる結晶層の厚さは水素注入量に比例した。このことは水素あるいは水素化物がアモルファス化を妨げる役割をすることを示唆している。さらに水素とフッ素が共注入された試料でH<sup>+</sup>の注入量が 8×10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>の試料では局所的であるが剥離がおきた。この試料の加熱前の断面 TEM 観察(図3.19)に示すようにRp 近傍で表面に平行なクラックが散見できた。フッ素注入ではZが大きいためアモル

フラス化が著しくなり、剥離が起きるために必要な格子欠陥で形成されるマイクロキャビティ自体も消滅される。また、水素注入にフッ素注入を併用すると前述と同様剥離効率向上には寄与しないが、加熱無しでシリコンに剥離を発生させる可能性があることがわかった。

ホウ素とフッ素の共注入実験は剥離効率の向上を狙ったものであった。得られた結果から剥離効率はわずかな注入量でわずかながら剥離効率を増したと言えるが、これらZの大きい元素の注入の効果はアニール効果の方が大きい。水素の注入量と同等のオーダーで注入した場合、容易にシリコン試料はアモルファス化してしまう。わずかな注入量のときはわずかな弱いアニール効果で剥離効率を上げていると考えられ、これは水素のみ注入したとき、試料温度が100°C程度未満あるいはビーム電流量が高く軽い試料温度の上昇が見られるときに、剥離効率が若干向上することと同様と解釈できる。ただし、イオン注入後の加熱プロセスを得なくとも剥離現象が部分的に発現したことは今後の応用が期待される。

### 3. 8 まとめ

水素イオン注入を基にしたシリコンウェハの表面剥離現象において、剥離に至るメカニズムにおける結晶欠陥の役割について透過電子顕微鏡法を主体に検討した。

シリコンウェハに対し水素イオン注入エネルギー80keV、注入量  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  を基本

条件として、注入量、ウェハの不純物濃度、他元素イオン注入の併用による剥離現象への影響を詳細に検討し次の点を明らかにした。

(1) プレートレット欠陥の深さ方向分布相関について述べ、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。

(2) 水素イオン注入量により剥離深さが異なるのは、欠陥濃度ピーク深さとイオン濃度ピーク深さが異なり、キャビティをクラックへ導く内部ガス圧と深さのバランスで決まるからである。

(3) 基板の不純物濃度により欠陥形成状況が異なる。

(4) イオン注入時の試料温度により欠陥の形成状況が異なる。

(5) イオン注入時のフッ素、ホウ素との共注入を行なったとき、一定の条件では剥離の発現が向上する。生じる欠陥およびアモルファスの形成に相違が生まれる。

#### 参考文献

[1]阿部孝夫, 中野正剛, 阿賀浩司, 三谷清, 応用物理 66 (1997) 1220

[2] M. Bruel, Electron. Lett. 31 (1995) 1201

[3] M. Bruel, Nucl. Instr. Meth. B 108 (1996) 313

[4] K.Izumi, Electron Lett.14 (1978) 593

- [5] M. Bruel, *Electron. Lett.* 31 (1995) 1201
- [6] 阿部孝夫, 三谷清, 中里泰章, *応用物理* 63 (1994)1080
- [7] 三谷清, *電子材料* 36 (1997) 22
- [8] C.M.Varma, *Appl. Phys. Lett.* 71, (1997) 3519
- [9] S.J.Pearton, J.W.Corbett, M.Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*,  
(1992) Springer-Verag
- [10] K.Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S.Fujimura, J. Kikuchi  
and H. Haneda, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3161.
- [11] J. I. Pankove and N.M. Johnson, *Hydrogen in Semiconductors*, (1991) Academic  
Press, New York
- [12] N.M. Johnson, F.A. Ponce, R.A. Street, R.J. Nemanich, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 4166
- [13] S. Muto, S. Takeda, M. Hirata, *Mater. Sci. Forum* 897 (1994) 143
- [14] S. Romani, J.H. Evans, *Nucl. Instr. Meth. B* 44 (1990) 313
- [15] 桐谷道雄, *電子顕微鏡* 35 (2000) 178
- [16] J. Ziegler, J. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*,  
(1985) Pergamon, New York
- [17] 平尾, 新田, 三小田, 早川, *イオン工学技術の基礎と応用*, (1992) 工業調査会
- [18] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, T.Imura : *J.Crys.Growth.* 210(2000) 94

- [19] B. Asper, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Pounmeyrol, A.M. Papon,  
Microelectron. Eng. 36 (1997) 233
- [20] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, A. Agarwal, D.J.Eaglesham, J. Sapjeta, W.L.  
Brown, D.C. Jacobson, Y. Caudano, S.B. Christman, E.E. Chaban, J. Vac. Sci.  
Technol. B 15 (1997) 1065
- [21] Q.Y. Tong, R.W. Bower, MRS Bull. 23 (1998) 40
- [22] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, T.Imura, Mat. Sci. Res. Int. 6 (2000) 198
- [23] H.Iwata, E.Kanamori, M.Takagi, Y.Tokuda, T.Imura, Proceedings of 14th  
International Congress on Electron Microscopy, 3 (1998) 445
- [24] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, T.Imura, Proceedings of 12th European Congress on  
Electron Microscopy 2 (2000) 619
- [25] Q.Y.Tong, R. Scholz, U. Gosele, T.H.Lee, L.J.Huang, Y.L.Chao, T.Y. Tan. Appl.  
Phys. Lett. 72 (1998) 49
- [26] 岩田博之, 高木誠, 徳田豊, 東京大学原子力専攻原子力機構施設利用一般共同研  
究成果報告会 (2008)
- [27] 岩田博之, 高木誠, 徳田豊, 井村徹, 第 51 回応用物理学関係連合講演会 (2004)  
31pZG
- [28] A.Agarwal, T.E.Haynes, V.C.Venezia, O.W. Holland, D. J. Eaglesham, Appl. Phys.



Lett. 72 (1998) 1086

[29] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, AMTC letters, International Journal of Advanced  
Microscopy and Theoretical Calculations 1 (2008) 262

## 第4章 Si基板上窒化物へテロ構造の転位の生成と消滅

### 4.1 緒言

白色発光ダイオード (LED) [1-3]の形成には GaN が用いられるが, GaN は異種基板上に作製される. その中で GaN 層を Si 基板上に成長させる手法がある. この手法は近年, 電界効果トランジスタ (FET) へ適用され注目を浴びている [4]. スイッチング回路などのデバイスにおいて FET は一時的な高電流密度あるいは高電界に曝されることが使用されることが想定される. その場合急激かつ局所的な温度上昇が生じる. そのとき温度の上昇/下降は, GaN と Si との間の熱膨張係数の差により, ヘテロ界面に熱歪みが発生させる. この種の熱影響は, 半導体材料およびデバイス工学において永い間課題となってきた[5,6]が, GaN に関してはほとんど文献に報告されていない.

ここでは, フォトルミネッセンス (photo luminescence, PL) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて, GaN 中の点欠陥および転位 (threading dislocations, TDs) の挙動をいくつかの熱処理条件の下で調べた.

本研究では2種のヘテロ接合を取り上げる. 第一は AlInN バッファ層を介して GaN を低圧有機金属気相成長法 (metal organic chemical vapor deposition, MOVPE 法) により形成したものであり, 転位の性状を明らかにしアニール処理により転位の縮小あるいは移動を明らかにする. またサイクルアニールの効果について述べる. 第2は Si 基

板上に異方性エッチングにより形成された(111)ファセット面上に C 軸配向した GaN 膜を形成したものである。この接合面近傍における欠陥構造の詳細を検討する。

#### 4. 2 実験方法

個々の欠陥の挙動を詳細に調べるためには、TEM 視野内にある欠陥密度が低いことが条件となる。そこで本研究では Si 上の GaN 成長において欠陥密度の低減が可能な AlInN 緩衝層を用いる方法を採用した。GaN 試料は、トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミニウム (TMA) および  $\text{NH}_3$  を用いて、 $1070^\circ\text{C}$  で (111) Si 基板上の MOVPE によって成長させた。GaN の成長には AlInN バッファ層を介して行った。

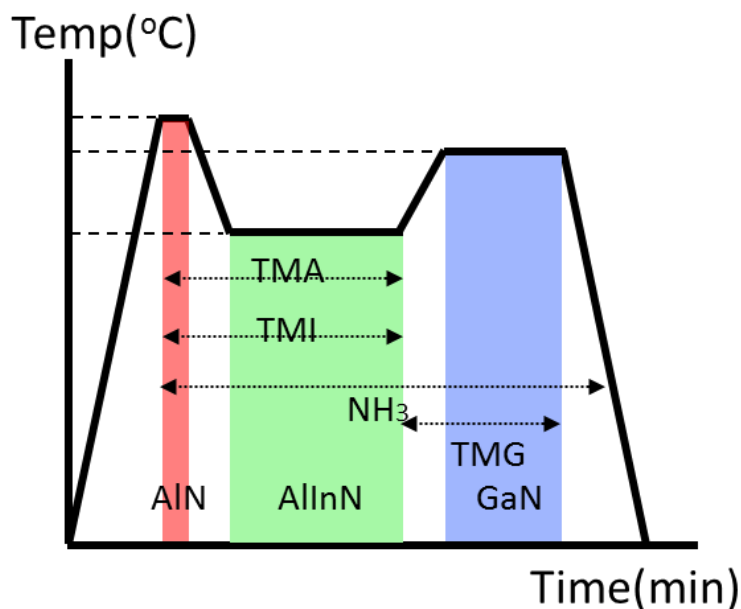


図 4.1 MOVPE 成長プロセスにおける昇温プログラム

(111)Si 基板の上に Al を成長させるため 1220°Cまで上昇させ、TMA を供給する。この Al の層は、Si と N の反応を抑制させる。その後 NH<sub>3</sub> ガスを供給し AlN 層を成長させ、その後 In 原料としてトリメチルインジウム (TMI) を少量供給し AlN 層を 970-1220°C で堆積させた。この In を添加した AlN 核形成層とその後 720°Cで成長させる AlInN のバッファ層が結晶品質を向上させる。その時の温度加熱プログラムを図 4.1 に示す。またそのプロセスの詳細を表 4.1 に示す[7,8]。エピタキシャルウェーハから 2 種類の試料を切り出し、PL 測定のためには約 2×2mm 2 の正方形の小片を、TEM 分析のためには (11-20) 断面試料を準備した。

GaN エピタキシャル層の PL スペクトルは、He-Cd レーザー (λ = 325nm) を励起源とする分光器 JASCO-NRS5100 を用いて室温 (room temperature, RT) で取得した。

(0001) 試料表面からの発光を調べた。TEM 観察においては加速電圧 200keV の JEM-2010 を用いて、晶帯軸<11-20>から観察した。

表 4.1 TMA 処理後の Si 基板上の堆積プロセス

	TMA treat	AlN:In	AlInN	cap-GaN	GaN
TMG[μmol/min]	-	-	-	84.02	75.78
TMA[μmol/min]	11.54	11.54	19.44	-	-
TMI[μmol/min]	-	<b>0 - 97.9</b>	71.92	-	-
TMI / (TMI +TMA)	-	<b>0 - 0.66</b>	0.66	-	-
NH <sub>3</sub> [slm]	-	0.2	4.5	4.5	4
V/III	-	780	3500	2400	2400
H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> [slm]	4.5+4.5	4.5+4.5	0+5.0	0+5.0	2.5+2.5
pressure [torr]	300	300	50	50	300
pyrometer temp[°C]	1200	<b>970 - 1220</b>	720	720	1070
process time [min]	12(sec)	15(sec)	15	1	15

試料加熱の効果を調べるために TEM 解析後の試料を TEM 鏡筒内で加熱を行なうところの場合加熱を試みたが、試料は高温真空中で昇華蒸発し実験できなかった。そこで、観察後の TEM 試料を鏡筒から取り出し、別途赤外ゴールドイメージ炉内で高速アニール (rapid thermal annealing, RTA) 処理を行なった。

赤外ゴールドイメージ炉は ALVAC RHL-E45 を用いて行なった。炉内は周囲から均等に赤外線が照射される構造であり、その昇温時の速度は  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  に、冷却時の速度は  $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  に設定した。RTA 中の試料の試料成分の昇華を避けるため、各試料を 2 枚の GaN テンプレートで挟み、 $\text{N}_2$  ガス流入下でアニールを行なった。

#### 4. 3 PL スペクトル

通常、ノンドープの GaN は n 形伝導を示し、強いブロードな黄色バンド (YL) 発光を伴うことが多い[9]。550nm にピークを有するブロードな YL バンドは、一般に窒素サイト ( $\text{C}_\text{N}$ ) にドーパされた炭素に関連している[10-12]とされる。今回の試料の PL スペクトルでは、364 nm に強いエッジ発光帯が存在することがわかり、これは、 $700^{\circ}\text{C}$  までのアニール処理の影響を受けなかった。中間領域では、420~450nm の青色バンド (BL)、510nm にピークを有する緑色バンド (GL)、および 585nm にピークを有する YL を含む 3 つの典型的な発光帯が現れた。具体的には、以前に報告された[9]ものよりも狭い GL と YL バンドが見られた。 $500^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で RTA を行った場合は、スペク

トルに顕著な変化は見られなかった。しかし、500°C以上のアニールでは、図4. 2に示すように BL 帯が強くなった。これとは対照的に、GL および YL 発光は有意な変化を示さなかった。

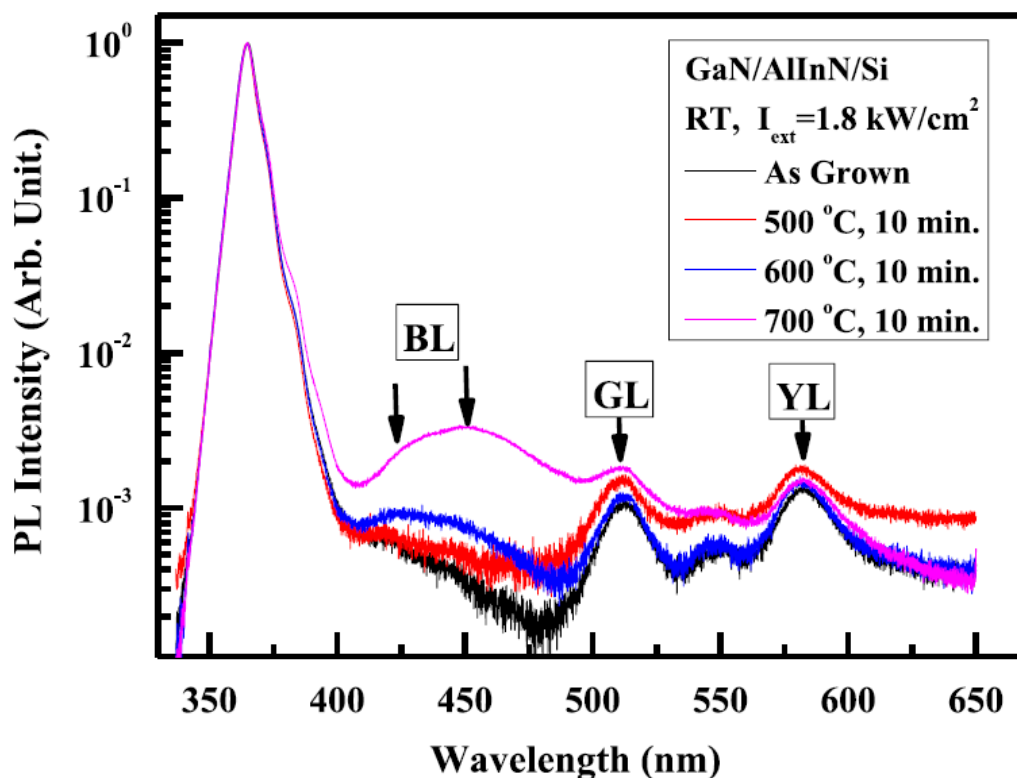


図 4. 2 RTA(10分)温度を変化させたときの RTA 前後の PL スペクトラムの変化

図4. 3は、700°Cにおける RTA 後のサンプルの PL スペクトル励起強度 ( $I_{\text{ex}}$ ) 依存性を示す。YL 領域のスペクトルは  $12\text{W}/\text{cm}^2$  の最低励起強度でブロードに見える。しかし、ピークは約 585nm であり、従来の文献で報告されたピーク 550nm とは異なる。図4. 3 (b) に示すように、エッジルミネセンスはその励起強度依存性を  $I_{\text{ex}}^\beta$  と表わすとき  $\beta$  は 1.51 であり、発光がバンド間遷移によって支配されていることが示唆

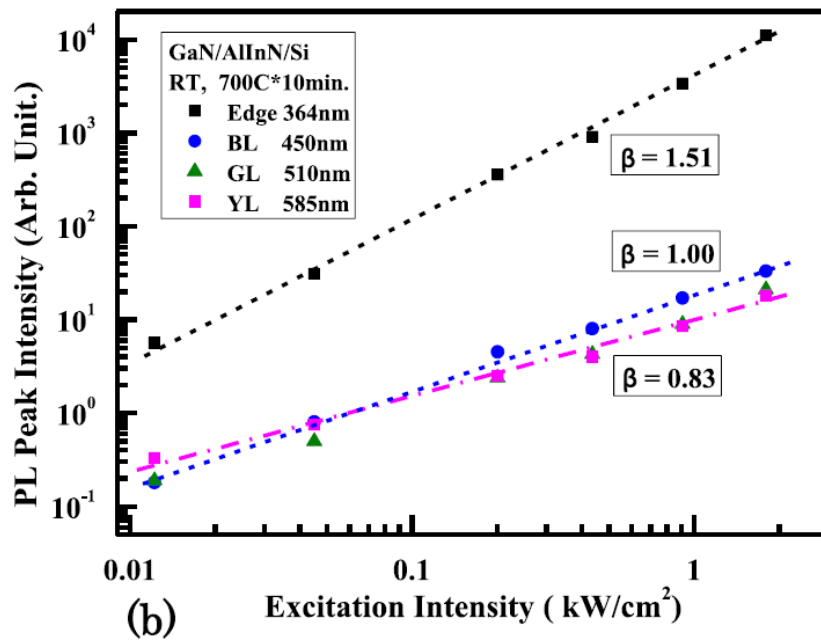
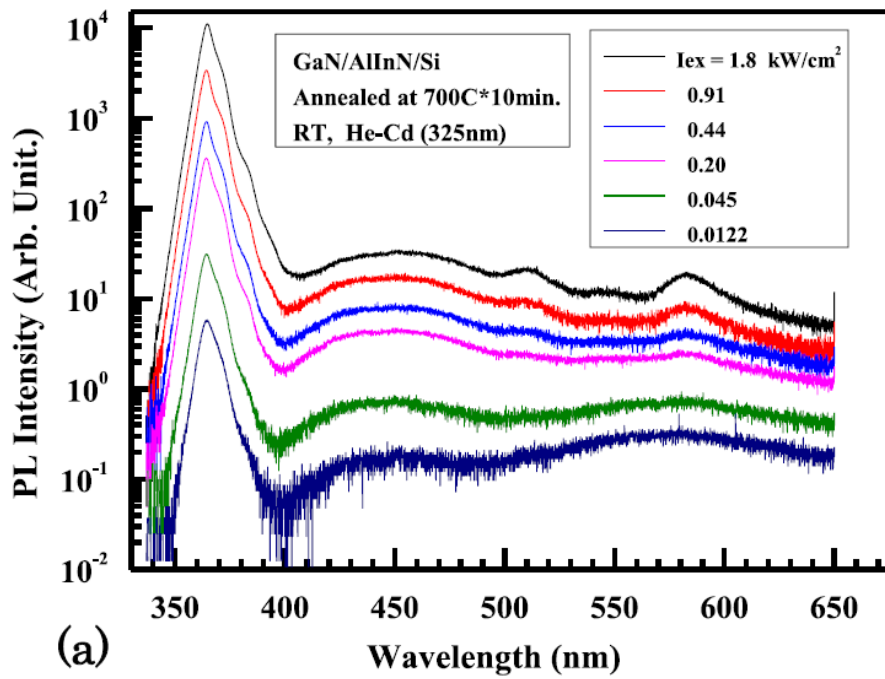


図 4.3 (a)励起強度を変えた場合の PL スペクトラム,  
(b) 励起強度と PL 強度の関係

される。他方、BL 発光では値  $\beta$  は 1.00, YL 発光では 0.83 であり、これらの発光帯がいレベルに関連していることを示唆している。

先の文献[8]で Ito らは、585nm の狭い YL バンドが、ガリウム空孔 ( $V_{Ga}$ ) または  $V_{Ga}$ -

$O_N$  複合体の固有のアクセプタレベルに由来することを見出している [13,14]. 今回の試料の SIMS 分析では, 高濃度の酸素 ( $10^{16}-10^{17}cm^{-3}$ ) がドーピングされていることがわかっている. したがって YL 帯域の発光強度は  $V_{Ga}$  の密度によって制御されると考えられる. 図 4. 2 で YL 帯が変化しなかったことは  $V_{Ga}$  密度が熱処理によって変化しないことを示唆している.

図 4. 2 に示したように, 450nm の BL バンドは RTA によって増強されることがわかった. 最近の文献で, 433nm にピークを有する BL バンド (2.86eV) が C ドーピングにより強められることが報告されている [10,11,15]. 理論的な検討から, それは炭素ドナー  $-C_{Ga}$  と炭素アクセプタ  $C_N$  の間のドナー・アクセプタ対再結合 (DAP 遷移) であることが示唆された [9]. 一方, 炭素ドーピングされた試料において 413nm (3.0eV) にピークを有する別の BL バンド (BL2) が存在するという報告もある [11]. Demchenko ら [16] は, BL2 が  $C_N O_N$  と水素 (H) の複合体に関連していると結論づけた.

二次イオン質量分析 (SIMS) 分析から, 今回のサンプルには, O ( $10^{16}-10^{17}cm^{-3}$ ), C ( $10^{17}-10^{18}cm^{-3}$ ), および Si ( $10^{17}-10^{18}cm^{-3}$ ) がドーピングされていることがわかった. C の影響は無視できない. しかし, 450nm のピーク波長は従来の報告にある 413nm または 433nm と異なる. 一方, Demchenko ら [16] は, DFT 解析によって  $C_N-H$  複合体が青色 456 nm (2.72 eV) を発光することを示したが, ここで得られた 450nm とほぼ一致している.



Demchenko と Reshchikov [17]は、ノンドープの GaN に見られる 433nm (2.86eV) の幅広い BL バンドは、浅いドナー  $O_N$  または  $Si_{Ga}$  と Zn アクセプタ ( $Zn_{Ga}$ ) との間の DAP 発光であり得ると主張している。今回のサンプル中に Zn の混入を確認できなかったが、その可能性を排除することはできない。Zn ドーピングの場合、ピーク波長は、ドーピングレベルに依存して 430~450nm と変化することが知られており [18]、今回の観察結果と一致する。SIMS データでは、 $10^{17}cm^{-3}$  程度の H がドーピングされている可能性があることを示した。これは、もしあるとすれば Zn 濃度よりもはるかに高いはずである。それゆえ、GaN 中の Zn は水素で不活性化された可能性がある [19]。水素は RTA によって離脱する。このため、Mg ドープ GaN の場合と同様に、Zn に関連した青色発光が RTA によって向上する増強される可能性がある [20]。もし、発光が  $C_N$ -H 複合体に関連するとすればその発光強度は水素蒸発によって減少することになり実験結果に反する。したがって、450nm にピークを有する BL バンドは、伝導帯または浅いドナー状態 ( $Si_{Ga}$  または  $O_N$ ) から  $Zn_{Ga}$  に起因するアクセプタ準位への発光であると結論できる。

#### 4. 4 TEM 明視野観察

(11-20) 断面試料の TEM 像を 2 ビーム条件下で観察した。試料は第 2 章に記述の方法に準じて作製した。図 4. 4 (a) は g が  $\langle 000-2 \rangle$  の条件における as-grown 試料の断

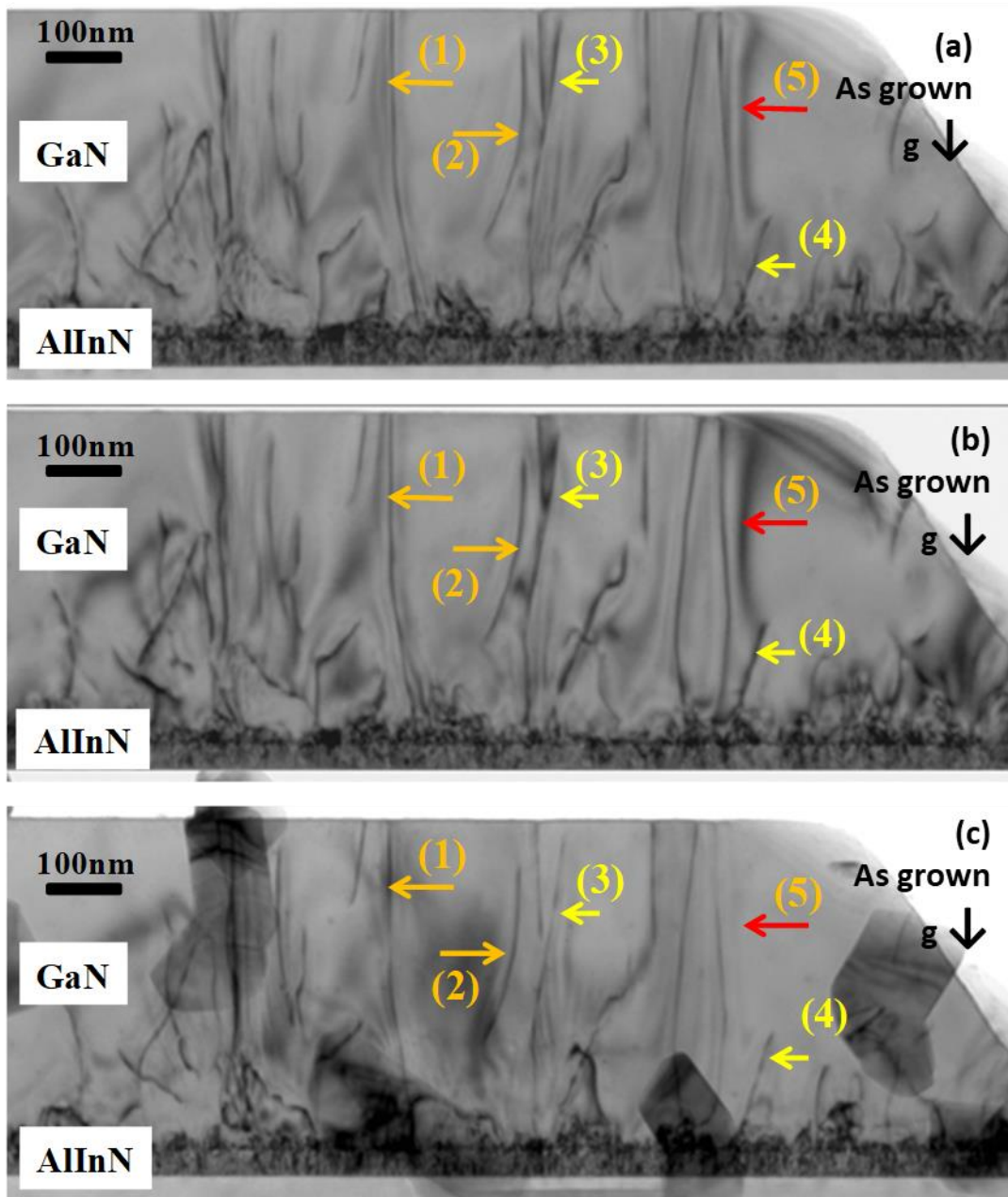


図 4.4 明視野(BF)TEM 像 (a) 加熱前, (b) 600°C 10 分 1 サイクル RTA 後, (c) 600°C 10 分 x 6 回のサイクル RTA 後. TD (1) と TD(2) は c 型, TD(3)と TD(4)は a+c 型. (5)は歪みコントラスト. (c)において TDs (1), (3) と(4)には顕著な変化は無かった. TD (2)は収縮しコントラスト(5)は消滅した.

面 TEM 画像である. AlInN バッファ層には高密度で欠陥が生成されているが, その大部分は成長中の GaN 層内で消滅している. その結果, GaN 最上層においては, 一般的な  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  を下回る低貫通転位(threading dislocation, TD)密度が実現できている.

TEM 試料の厚さは約 50nm と薄いため、一部の TD は試料表面と交わり、図 4. 4 (a) に示すハーフループとして観察されている。ハーフループの挙動は表面に強く影響を受けるので、TD に伴う歪はバルク状のサンプルで期待される歪と正確には一致しないことに注意する必要がある。600°C でアニールした試料の TEM 画像を図 4. 4 (b) に示した。AlInN バッファ層の直近領域を除き、欠陥構造に顕著な差異は見られない。同様に、700°C までの RTA においても顕著な変化は観察されなかった。

半導体試料では、パルス的な加熱/冷却により発生する熱歪により TD の移動が引き起こされることが知られている [21]。そこで我々は繰り返し RTA(サイクルアニール)を試した。600°C または 700°C で 10 分間加熱した後室温まで冷却するプロセスを 6 サイクル繰り返した。その結果を図 4. 4 (c) に示す。次節で述べるウィークビーム暗視野 (WBDF) 像からは、(1) および (2) とラベル付けされた TD は c 形に分類される。この形について表面まで伸びている TD (1) には変化が見られないことがわかる。しかし、ハーフループを形成する TD (2) は縮小しその曲率が変化している。これに対して、(3)、(4) で示す a + c 形 TD には大きな変化は見出されなかった。他方 (5) とラベルした歪コントラストのいくつかは RTA の繰り返しによって消滅/変化している。

#### 4. 5 ウィークビーム暗視野法

六方晶 GaN では、a 形、c 形、a + c 形の 3 種類の TD があることが知られている

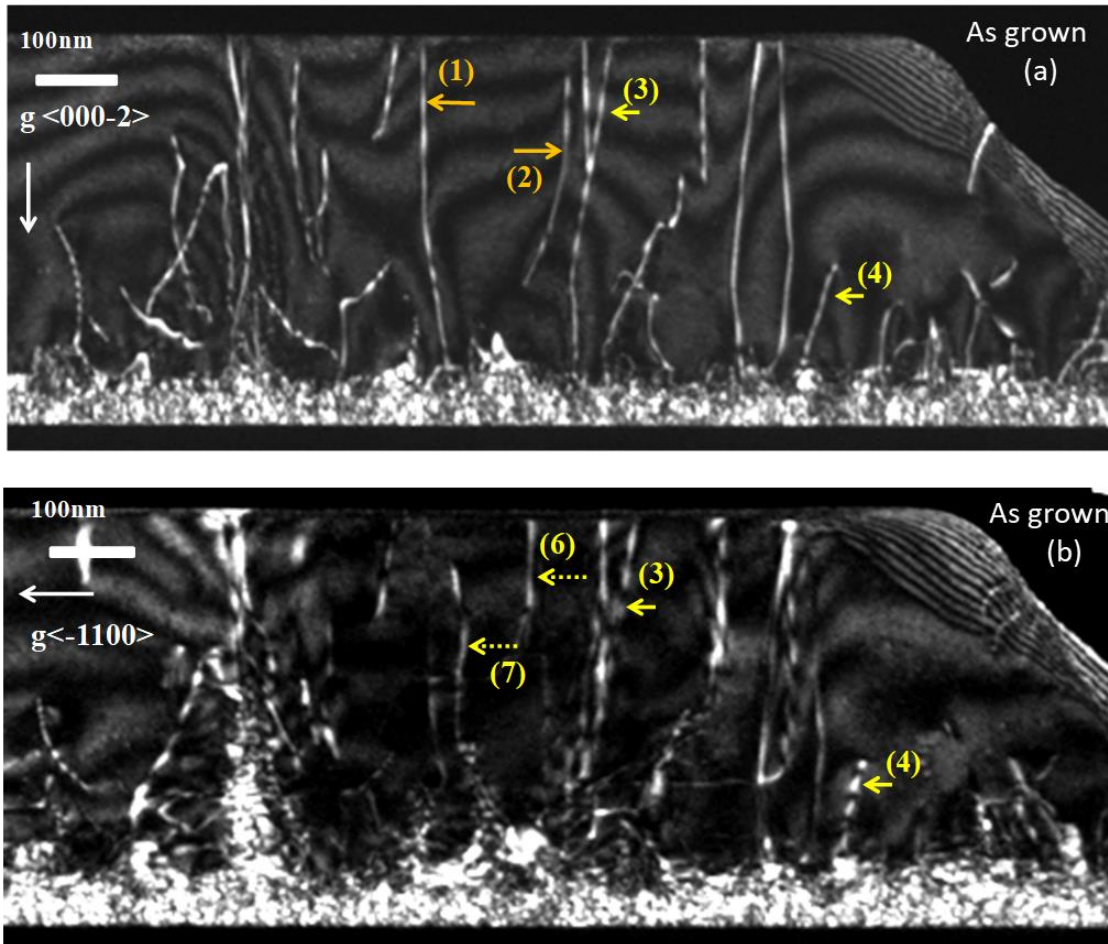


図 4.5 異なる回折波による WBDF 像

[22]. その種別を決めるため、本節ではウィークビーム暗視野 (WBDF) 像を検討する。回折波とバーガスベクトルの向きが垂直のときコントラストが消えるいわゆる  $g \cdot b$  消滅則を用いて評価する。ここでの画像は  $g/3g$  条件で得られ、明るい線は TD の正確な位置を示すと期待される。上記の (3) および (4) はどちらの画像においても可視であるのは  $a+c$  型 (混合) 転位であり、(1) と (2) とラベルの付いた TD は、図 4. 5 (a) のみに現れるためこれらが  $c$  型 (らせん) 転位であることを示唆している。また図 4. 5 (b) の (6) および (7) によってラベル付けされた転位は  $a$  形 (刃状) 転位と

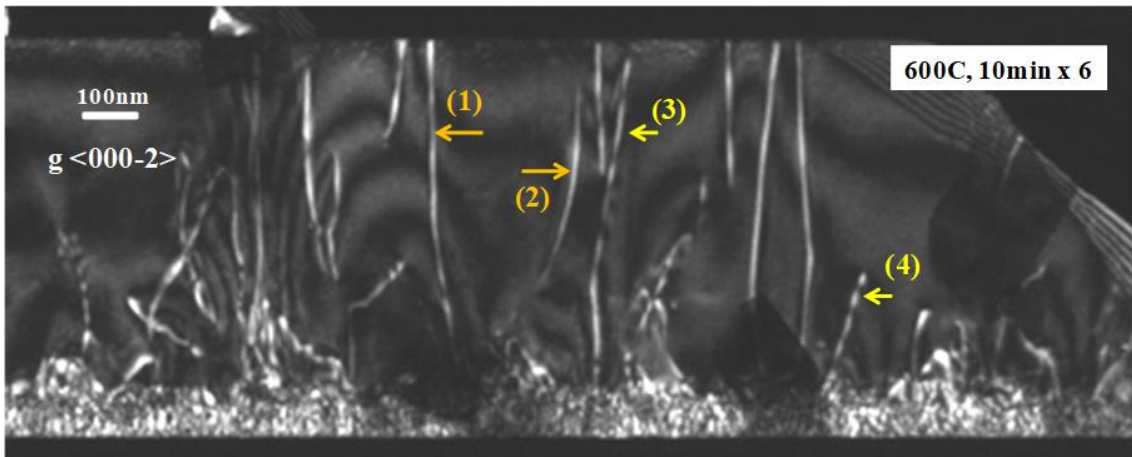
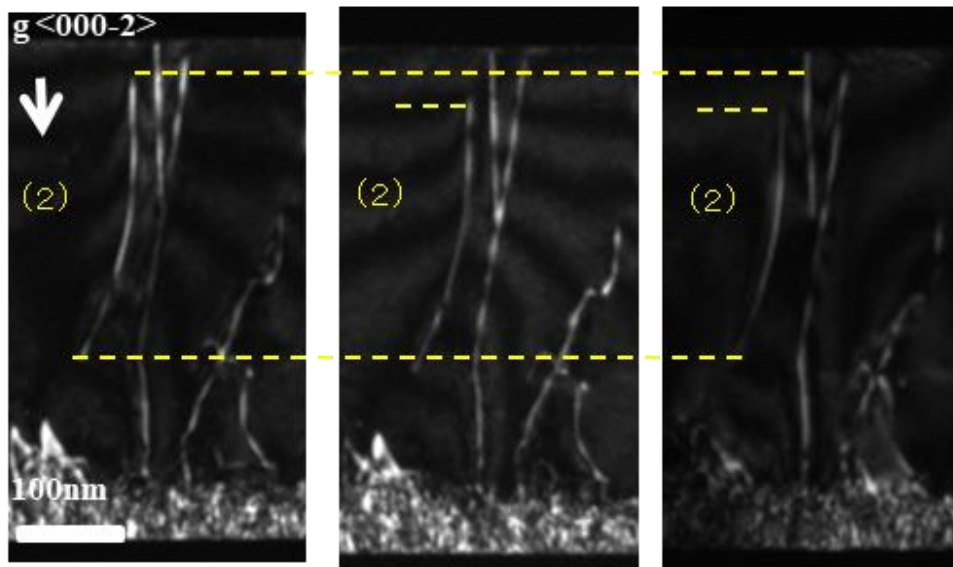


図 4.6 6回のサイクルアニール後のWBDF像 (RTAは600°C, 10分x6回)



(a) As grown (b) RTA 600°C 10min. (c) RTA 600°C 10min. x 6

図 4.7 RTAによるc型TDが変化する様子を拡大したWBDF像.

認められる.

図4.6には, 6サイクルの繰り返しRTA後の試料に対するWBDF像を示す. アニールプロセス中の表面汚染のために, 見えない欠陥構造もあるが, 以下の特徴が確認できる. (i) ハーフループc形転位(2)が短く曲率が変わった. (ii) 試料表面まで伝

搬する c 形転位は変化しない. (iii) ハーフループであっても a + c および a 形転位には変化が見られない.

c 形転位 (2) の変化の詳細を見るための拡大像を図 4. 7 に示す. 水平な破線は補助線である. (b), (c) では c 形転位(2)の先端がわずかに収縮しているのが見てとれる. しかしその底部に変化は見られない.

#### 4. 6 GaNにおける転位の運動

結晶材料において TD に対する熱アニールの影響に関しては以下に述べるように多くの報告がある. Si 基板上に成長させた GaAs の場合, MOVPE 成長後のサイクル冷却 [23]あるいは成長後のアニール処理[24]で TD が変形あるいは消滅することが知られている. 同様の現象が Si 基板上に成長させた Ge 膜でも見出されている [25]. GaN 中の TD の挙動に関しては, Moram らが包括的な研究を報告している [26]. 彼らは, 1100°C前後の高温アニールの効果を調べ, 空孔を介しながら TD が c 軸に沿って伝播することを見出している. 高密度 TD を有する試料では, TD 間の強い相互作用のために TD のアレイが形成されて成長温度より低い温度では TD の動きを観察することは困難となる [27]. 今回のように, TD の密度が十分に低く TD の間に相互作用が無い場合には, TD はパイエルス・ポテンシャルを乗り越え, より安定した状態に移ることが可能となる.

ここで取り扱っている試料で、ハーフループを形成する TD は自由表面に達している。その場合、TD 線は傾斜して表面を横切ることになる。単純な理論では、表面に達する転位の歪みエネルギーは  $\sin \phi$  に反比例する [28]。ここで、 $\phi$  は TD 線の表面に対する角度である。これは、TD 線が表面に対して垂直であるとき ( $\phi = \pi/2$ )、歪エネルギーが最小になることを示唆している。一方、自由表面近くの転位のエネルギーは、表面外部の TD 虚像からも推定できる [29]。このモデルでも、転位線が表面に対して垂直に入射する場合、歪エネルギーは最小となる。これらの現象は、(0001) GaN において (1-101) および (11-22) [30,31] のような半極性ファセットに遭遇したとき TD が方向を曲げることに類似している。もしハーフループの転位線の方向が自由表面で変化した場合、TEM 像における見かけ上の TD 長は、図 4. 7 に示すように収縮することになる。このような TD の変化が 600-700°C という融点より低い温度で観測されるという事実は、バルク GaN において期待されるパイエルス・ポテンシャルよりかなり小さいことを示唆している [32]。これは、ソフトフォノンまたは表面溶融現象 [33] に類似している。

図 4. 7 において最も顕著な事実は、らせん転位 (2) の曲率が、繰り返し RTA によって変化することである。同様の現象は Si [21] においても見られている。ここでは熱アニールによって転位ハーフループの曲率が減少することにより、全歪エネルギーが減少するように TD 線の長さが短くなるとされている。この現象は、薄膜内部で転位がパ

イエルス・ポテンシャルを乗り越えるときに見られるものである。ウルツ鉱型 GaN は (0001) 上にすべり面を有し、TD 線が c 軸に沿っているとき最小エネルギーとなる。傾斜角を有する TD の運動は、歪みエネルギーを減少させるためその方向を正確な  $\langle 0001 \rangle$  軸に再配置するためと考えられる。刃状転位の転位芯は不對結合手で形成されるが、らせん転位の場合はそうではない。4. 3 節の PL 測定では、Ga 空孔は RTA の影響を受けないことがわかった。これは、刃状型/混合型転位の移動のためのポテンシャルが、らせん転位よりも高いことを示唆している。Si [34] についても同様の結果が報告されているが、正確な評価は今後の課題となる。

#### 4. 7 傾斜成長基板上 GaN における積層欠陥の TEM 観察

GaN は通常 (0 0 0 1) 面成長したものが用いられるが、ヘテロ接合に大きなピエゾ電界が発生するため発光デバイスではその効率向上のさまたげになっている。これを

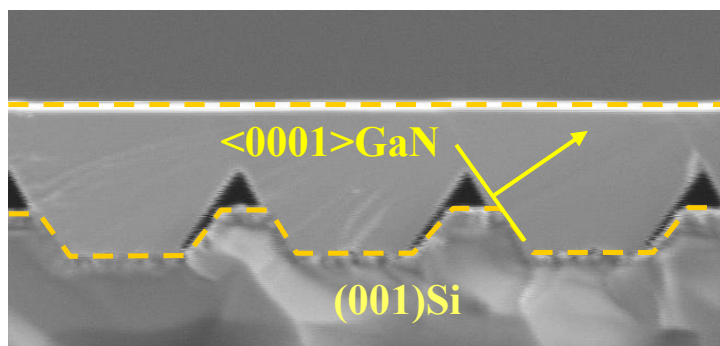


図 4. 8 (1-101)GaN の断面走査電子顕微鏡像 (ファセットの周期は 2 $\mu\text{m}$ , 黄色矢印は GaN の成長方向を示す)



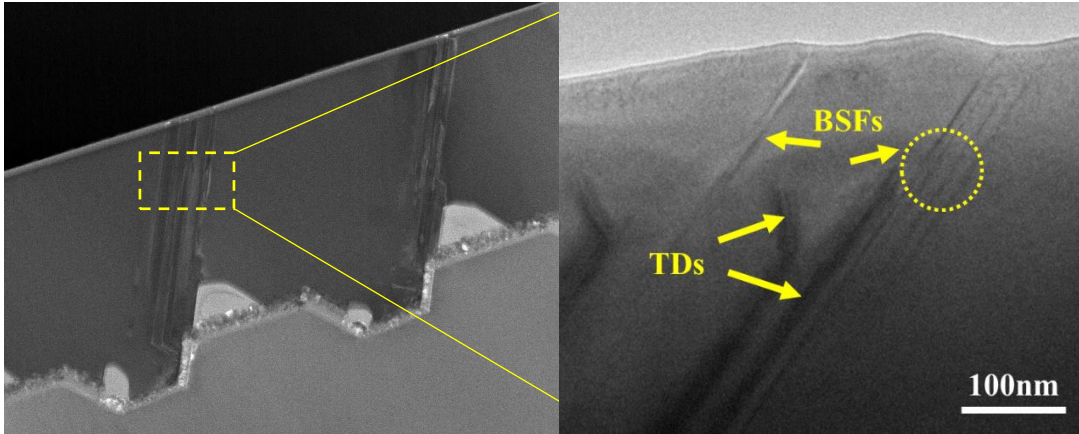


図 4. 9 図 4. 8 の合体部の上部の断面 TEM 像  
 (左は STEM モード DF 像. 右は部分拡大した TEM-BF 像.)

回避する方法として半極性あるいは非極性面を利用することが提案されてきた. それに必要な GaN バルク結晶の入手が困難であるためサファイヤや Si 基板に表面加工を施す手法が採用されている [35].

図 4. 8 は(001)傾斜 Si 基板上に異方性エッチングにより形成された(111)ファセット面上に AlN 緩衝層を介して C 軸配向した (1-101) GaN 膜が形成されたものである. この方法の最大の欠点は隣り合う結晶が合体する場所に積層欠陥が導入されることである. このことはマイクロメートルサイズのデバイス作製には大きな支障とならないが, ミリメートルオーダーのデバイスではその性能を損なう大きな要因となる. 合体領域における欠陥の振る舞いを明らかにするため, 本節では(1-101)GaN におけるストライプの合体と積層欠陥の生成ならびに伝搬状況を高分解 TEM 像により観察・評価する [36].

図 4. 9 に, 合体部分上部(成長層の表面近く) の断面 TEM 像を示した. この像には, 細い直線状の暗線で現れる a 面の積層欠陥 (basal-plane stacking fault, BSF) とやや太く

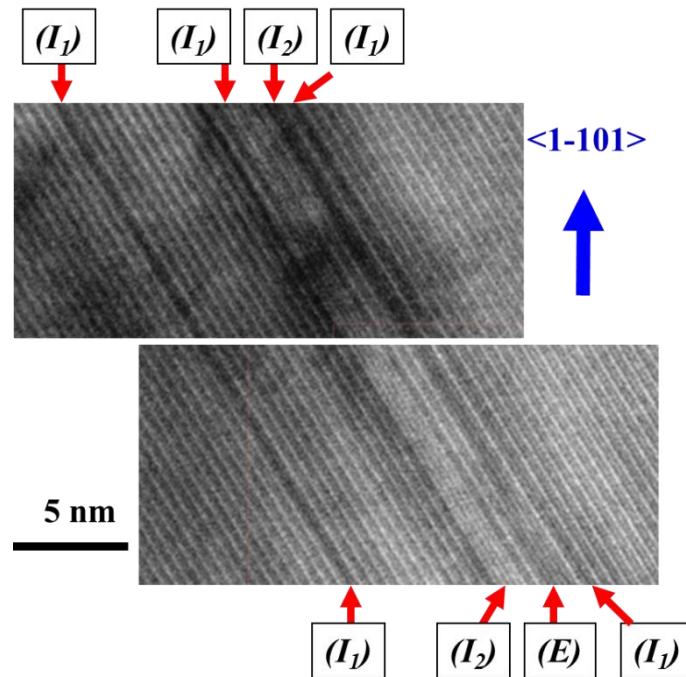


図 4.10 合体部上部の高分解能像

途中で屈曲する暗線で現れる TD の 2 種類がある。一般に貫通転位は GaN 結晶内で (0001)軸 (C 軸) 方向に伝搬するものであるが、この試料のように(1-101)半極性ファセット面を伴いながら成長させるときには、このファセット面と遭遇した貫通転位は表面に垂直な方向に力を受け、C 軸に垂直な方向に曲げられる。この屈曲現象により、この貫通転位は試料表面に到達する機会が失われ、結果として、試料表面における貫通転位密度が低減する。この機構は、AlN を成長核として利用する本手法に特有の現象である。

半極性あるいは無極性 GaN に見られる積層欠陥は、一般的に、消えることは無く試料表面まで到達すると報告されている [37,38]が、ここでの結果は異なる。そこで、高分解 TEM による格子像を評価することとした。図 4.10 は図 4.9 中の三角形ボイド部の直上部分を拡大したものである。ここでの結晶表面は、左側から成長してきた(0001)面と

右側から成長してきた(000-1)面とからなりそれが合体している。この積層欠陥には細い線とやや太い線の2種類があることが分かる。積層欠陥には単層 ( $I_1$ )、複層 ( $I_2$ ) の2種類に加えて、多層(Eタイプ)の積層欠陥が平行して導入されており、これらが生成、消滅する様子が見える。すなわち、複数の多層欠陥が相互作用しながら、その層数を変化させるとともに、多層欠陥が複層欠陥にさらに単層欠陥へと変異することが見て取れ、試料表面に現れる積層欠陥のほとんどが単層の積層欠陥 ( $I_1$ ) に限定されることとなった。このような積層欠陥の変異は、成長と共に、最もエネルギーの低い単層欠陥に移ったものとして理解できるが、結晶成長条件下では立方晶より六方晶の方が安定であることとも関係していると考えられる[39].

#### 4. 8 まとめ

Si基板上にMOVPE成長した2種類のGaNについてその欠陥の挙動をTEMにより評価した。まずAlInNバッファ層を介して(0001) GaNをMOVPE法により形成した試料においては、成長した薄膜へ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PLスペクトルの結果とともに詳細に検討し次の結果を得た。先ず

(1) 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た。

(2) WBDF法を用いて、転位の種類を識別し、a, c, a+cの三種があることを明ら

かにした。

(3) サイクルアニールの効果を調べた結果、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。

(4) 600~700°Cの低温で螺旋転位の運動が見られたものの、刃状転位・混合転位では認められなかった。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。

(5) 転位運動のポテンシャル障壁は、混合型または刃状型のものよりもらせん型の転位の方が低いことを示唆する結果が得られた。

次に加工 (001) Si 基板上に作製した (1-101) GaN については異なる部分から成長を開始した単結晶が合体する接合面の構造の詳細を高分解能 TEM により評価し以下の点を明らかにした。

(1) 基板表面との界面付近に発生した貫通転位の多くは、成長中に成長方向とは異なる方向に曲げられ、最表面に到達せず、試料の低転位密度化に貢献している。

(2) 積層欠陥は、成長初期には合体部分で多くが発生するものの、成長と共に、最もエネルギーの低い単層欠陥に変異することによって、転位密度の低減が確保される。

## 参考文献

- [1] T. Li, M. Mastro, A. Dadgar (Eds.), III–V Compound Semiconductors-  
Integration with Silicon Based Microelectronics, (2011) CRC Press
- [2] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, J. Cryst. Growth  
189 (1998) 178
- [3] A. Krost, A. Dadgar, Mater. Sci. Eng. B93 (2002) 77
- [4] J.S. Freedman, T. Kubo, T. Egawa, IEEE Trans. ED60 (2013) 3079
- [5] C.H. Hsueh, Thin Solid Films 418 (2002) 182
- [6] M. Tamura, Mater. Sci. Rep. 6 (1991) 141
- [7] M. Irie, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Cryst. Growth 311 (2009)  
2891
- [8] S. Ito, T. Nakagita, N. Sawaki, H.S. Ahn, M. Irie, T. Hikosaka, Y. Honda, M.  
Yamaguchi, H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 11RC02
- [9] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 97 (2005) 061301
- [10] C.H. Seager, D.R. Tallant, J. Yu, W. Goetz, J. Lumin. 106 (2004) 115
- [11] R. Armitage, Q. Yang, E.R. Weber, J. Appl. Phys. 97 (2005) 073524
- [12] M.A. Reshchikov, D.O. Demchenko, A. Ushikov, H. Helava, Y. Makarov, Phys. Rev.  
B90 (2014) 235203

- [13] A.F. Wright, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2575
- [14] A. Sedhain, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 151902
- [15] D.S. Green, U.K. Mishra, J.S. Speck, J. Appl. Phys. 95 (2004) 8456
- [16] D.O. Demchenko, I.C. Diallo, M.A. Reshchikov, J. Appl. Phys. 119 (2016) 035702
- [17] D.O. Demchenko, M.A. Reshchikov, Phys. Rev. B88 (2013) 115204
- [18] M. Ilegems, R. Dingle, R.A. Logan, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3797
- [19] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda, Y. Ishii,  
J.Lumin. 40/41 (1988) 121
- [20] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L139
- [21] Y. Nishino, H. Saka, T. Imura, J. Mater. Sci. 19 (1984) 245
- [22] H. Morkoc, Mater. Sci. Eng. R33 (2001) 135
- [23] M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Tachikawa, Y. Itoh, M. Sugo, Appl. Phys. Lett. 53  
(1988) 2293
- [24] M. Tamura, T. Yodo, T. Saitoh, J. Palmer, J. Cryst. Growth 150 (1995) 654
- [25] H.-C. Luan, D.R. Lim, K.K. Lee, K.M. Chen, J.G. Sandland, K. Wada, L.C. Kimerlin,  
Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2909
- [26] M.A. Moram, T.C. Sadler, M. Häberlen, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, Appl. Phys.  
Lett. 97 (2010) 261907

- [27] Z.-M. Chen, Z.-Y. Zheng, Y.-D. Chen, H.-L. Wu, C.-S. Tong, G. Wang, Z.-S. Wu, H. Jiang, *J. Cryst. Growth* 387 (2014) 48
- [28] S.K. Mathis, A.E. Romanov, L.F. Chen, G.E. Beltz, W. Pompe, J.S. Speck, *J. Cryst. Growth* 231 (2001) 371
- [29] B. Gurrutxaga-Lerma, D.S. Balint, D. Dini, A.P. Sutton, *Proc. R. Soc. A* 471 (2015) 20150433
- [30] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2259
- [31] P. Venegues, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, P. Gibart, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4175
- [32] L. Sugiura, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1633
- [33] G. Jezequel, P. Thiry, G. Rossi, K. Hricovini, Y. Petroff, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 605
- [34] A. Sakai, H. Saka, T. Imura, *Phys. Stat. Sol. A* 97 (1986) 57
- [35] Y. Honda, Y. Kawaguchi, Y. Ohtake, S. Tanaka, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *J. of Cryst. Growth* 230 (2001) 346
- [36] N. Sawaki, S. Ito, T. Nakagita, H. Iwata, T. Tanikawa, M. Irie, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, *Proc. of SPIE* 8625 (2013) 86250K
- [37] N. Izyumskaya, S. J. Liu, V. Avrutin, X. F. Ni, M. Wu, U. Ozgur, S. Metzner, F. Bertram,

J. Christen, L.Zhou, D.J. Smith, H. Morkoc, *J. Cryst. Growth* 314 (2011) 129

[38] R. Ravash, P. Veit, M. Müller, G. Schmidt, A. Dempewolf, T. Hempel, J. Blasing, F.

Bertram, A. Dadgar, J. Christen, and A. Krost, *Phys. Status Solidi C* 9 (2012) 507

[39] A. Belabbes, L.C.de Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 84 (2011)

125108



## 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

### 5. 1 緒言

超短パルスレーザーは精密加工、表面改質(機能化)への応用分野で大きな関心が寄せられている [1]. しかしながら、レーザー照射による固体の損傷の詳細な機構についてはいまだ不明な点が多い. これまで、固体中のレーザー照射損傷の形態は光学顕微鏡(optical microscope, OM)、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)、原子力間顕微鏡(atomic force microscope, AFM)などで調べられている [1]. しかしながら、これらの手法は基本的に表面観察であり、固体内部の損傷に関する情報は得られない. 内部損傷の観察・解析には透過電子顕微鏡(transmission electron microscope, TEM)が最も有効ではあるが、著者の知る限りでは Si に関して行われた予備的な観察 [2] 以外には見当たらない. 一般的にレーザーピーニングは金属材料を対象とするが、それらは結晶粒のサイズも向きも不揃いな多結晶であり、損傷の観察前後の比較も容易ではない. 内部損傷の観察解析には単結晶が有効である. 本研究ではレーザー照射によって導入された Si 単結晶の損傷を、TEM を用いて詳細に解析することを目的とした.

Si を選択した理由は次の 2 点である.

- (1) 無転位の完全結晶が容易に入手できる. 従って、レーザー照射後に観察される損傷組織はすべてがレーザー照射に起因すると考えてよい.

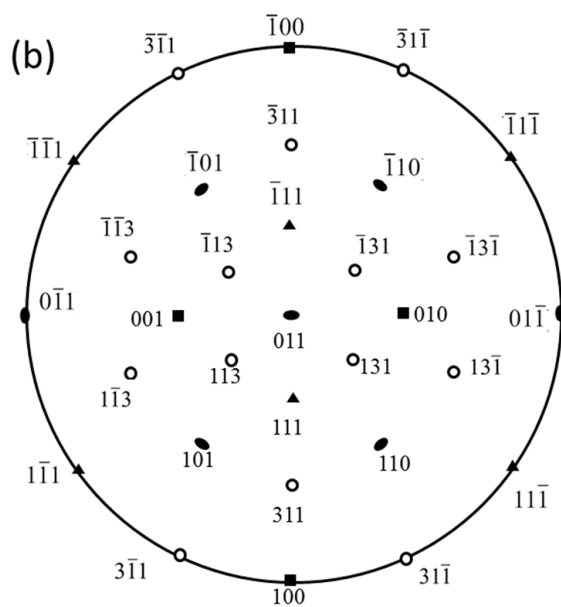
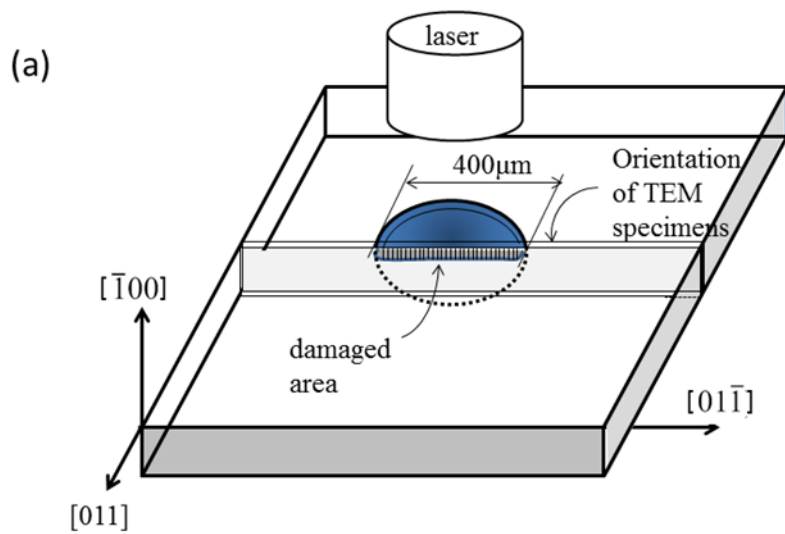


図 5.1 (a) 用いた試料とその結晶方位. (b) 主要極点と  $011$  の標準投影

(2) 従来から結晶中の転位挙動など充実した研究成果が蓄積されている。特に高圧力下で相変態をおこすことが知られており [3], レーザ照射下での圧力に関する情報も得られる可能性がある。

## 5. 2 実験方法

試料は 0.6mm 厚さの(-100)単結晶 Si ウエハである。図 5. 1(a)には試料構造を、(b)には TEM 観察における投影スポットを示した。この試料に対して、照射レーザーは最大パルスエネルギー650mJ の Qスイッチ YAG レーザ装置 (ALTREC-LP- 1401, 波長 : 532 nm) でいずれも照射は水中で行った。

表 5.1 レーザピーニングの条件

サンプル No.	レーザーのスポット径 ( $\mu\text{m}$ )	パルスエネルギー (mJ)	パルス幅 (ns)	エネルギー密度( $\text{GW}/\text{cm}^2$ )
1		10		1
2		20		2
3	400	30	8	3
4		50		5
5		100		10

照射は単一パルス照射で、2mm 間隔で各エネルギーにつき 3 点加工した。照射条件の詳細は表 5.1 に示す。加工した領域を 3 次元光学顕微鏡(OM)および TEM で観察した。

用いた OM はライカ DMV-5000 およびオリンパス MX-61, TEM は主に、日本電子製 JEM-2010 を用いたが、一部、日立製 H800 を用いて、いずれも加速電圧 200kV で観

察した。TEM 試料の膜面方位は(011)で、図 5.1(b)の標準投影に示したように、断面からの観察となる [4]。観察には通常の明視野観察(BF)、暗視野観察(DF)の他にウィークビーム(WBDF)法を用いた。

TEM 用の薄膜試料は集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam, FIB), 日立製 FIB-2200 を用いた。加工に伴う試料の損傷を極力抑えるために最終仕上げ研磨は 2kV の低加速電圧で行った。

### 5. 3 観察結果

#### 5. 3. 1 光学顕微鏡 (OM) 観察結果

図 5.2 はレーザー照射された Si 表面の OM 像である。レーザー照射により、Si 表面上にスポット径に対応して約  $400\ \mu\text{m}\phi$  のクレータが生じている。クレータの深さは照射エネルギーと共に増大した。クレータの外周部は中心部と様相を異にしている。また亀裂が周辺部まで伝播したのは  $10\text{GW}/\text{cm}^2$ での照射サンプルのみで  $1\sim 5\text{GW}/\text{cm}^2$ で照射したサンプルでは亀裂はほとんど観察できなかった。

#### 5. 3. 2 TEM 観察結果

[  $2\text{GW}/\text{cm}^2$ でピーニングされた Si ]

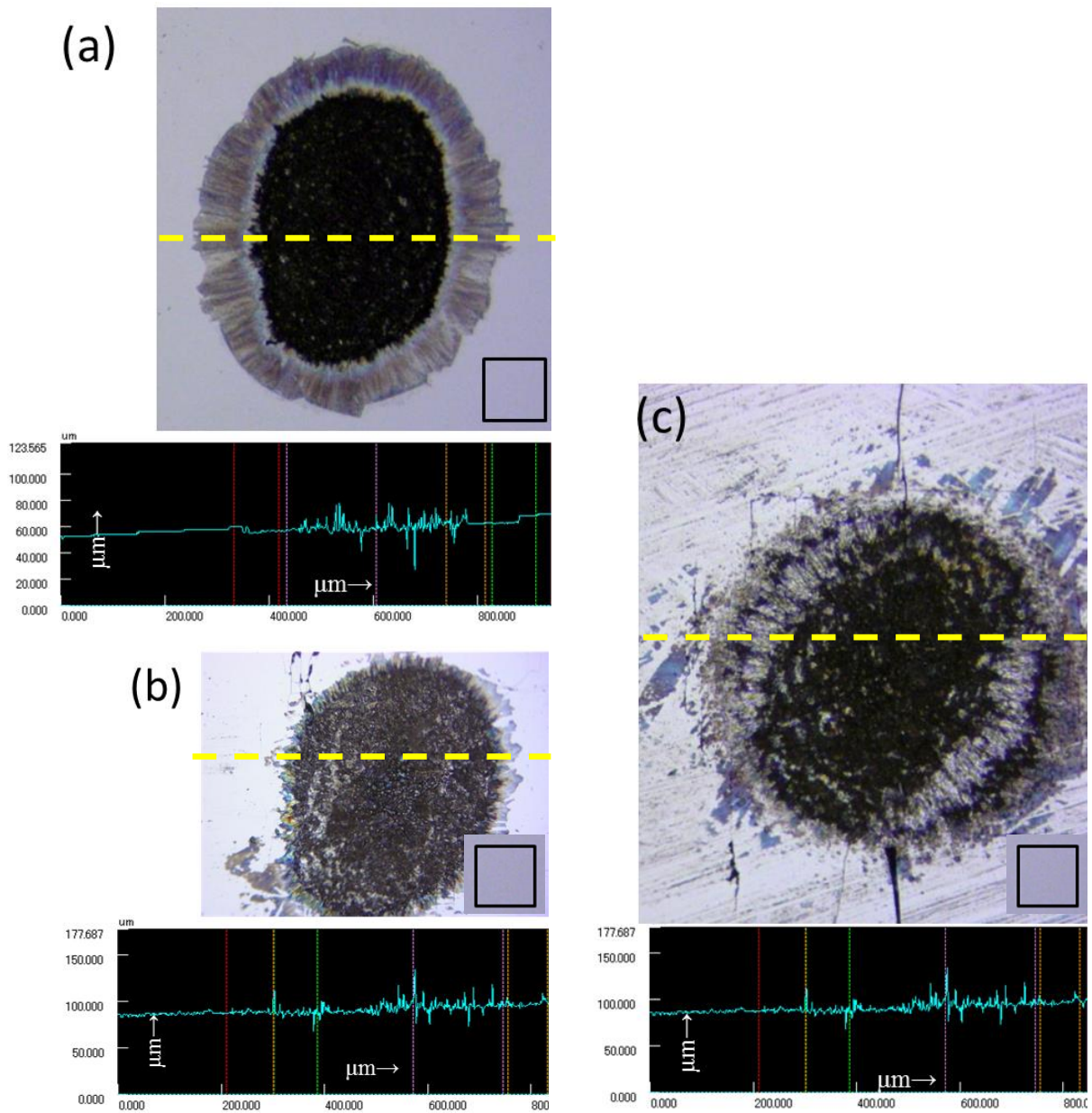


図 5.2 OM 観察像とその直径方向深さプロファイル。  
 (a) 2GW/cm<sup>2</sup>, (b) 5 GW/cm<sup>2</sup>, (c) 10GW/cm<sup>2</sup>. 黒枠正方形は 100 μm × 100 μm を示す.  
 各図下にそれぞれ破線で示した直線部分の表面ラフネスを示した.

図 5.3 は 2GW/cm<sup>2</sup> ピーニングされた試料の照射部クレータ中央の断面 TEM 写真である。(a)は低倍率の写真である。試料の上方の黒色のコントラストを持つ層は、Si 試

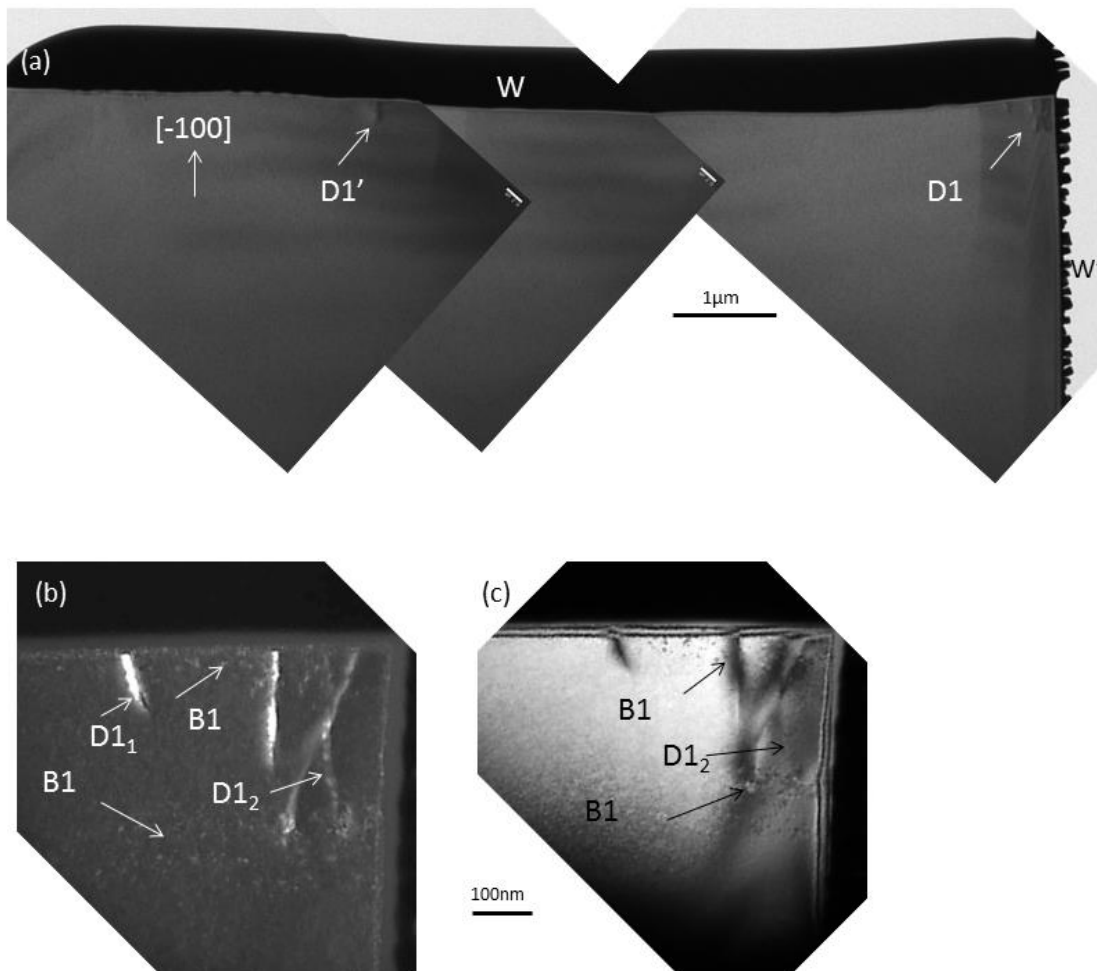


図 5.3 (a) 2GW/cm<sup>2</sup> のレーザーピーニングがされた Si の低倍率断面 TEM 複合写真. (b)は(a)内の D1 の拡大像を WBDF 法で得たもの. (c)は(a)内の D1 部分を従来の明視野 (BF) 像で得たもの.

料の表面が損傷するのを防ぐための保護膜として堆積されたタングステン層である. 同様に側面に沿った黒いコントラスト (W'で示す) の鋸歯状周期構造も, FIB 加工中に再堆積されるタングステン層である. これらの W 層から Si 試料中へのダメージ等の誘発はない.

低倍率の図 5.3(a)より明らかなように, 加工表面は平滑であった. また, 加工面直下

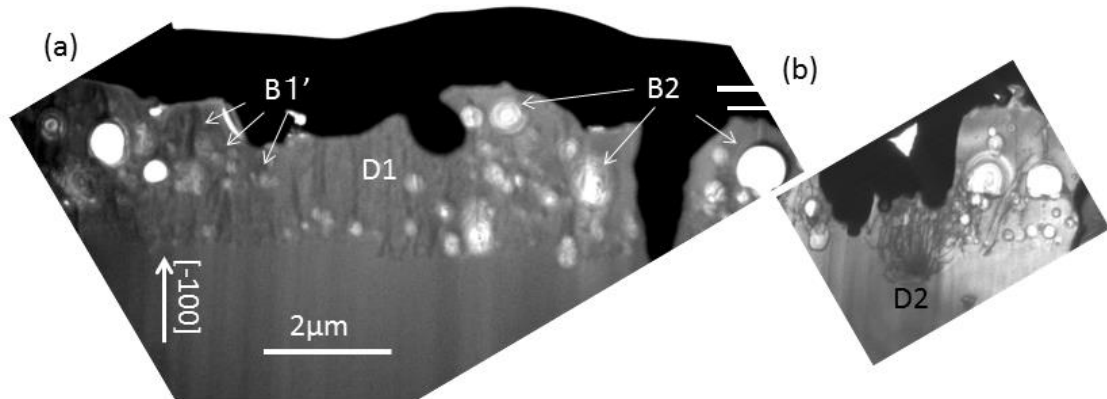


図 5.4 (a)  $3\text{GW}/\text{cm}^2$  のレーザーピーニングがされた Si の低倍率断面 TEM 像, (b) はその極近傍.

の Si 中にはほとんど欠陥が観察されない。ただし、D1、D1'で示した部分のように稀に転位が観察されたがその密度はきわめて小さかった。図 5. 3(b)は(a)内の D1 部分の拡大像を WBDF 法で得たものであり、(c)は同じ部分を従来の明視野 (BF) 像で得たものである。図 5. 3(b)の WBDF 像では  $D1_1$  にはコントラストが 2 本に分解しているのが観察される。これに対応して  $D1_2$  は転位の幅は広くフリンジが観察される。これらの観察結果は  $D1_1$  および  $D1_2$  のいずれもが部分転位に拡張していることを示唆している。

さらに詳細に観察すると、加工面直下および表面からおよそ 200nm の深さの位置には非常に微細なコントラスト ( $B_1$ ) が観察された。これは気泡と考えられる。以下、本章では転位 ( $D_1$ ) および気泡と考えられるコントラスト  $B_1$  を含む層を損傷層 0 と呼ぶことにする。

いっぽう、図 5.2(a)におけるレーザ照射痕直近の外周部の表面直下の TEM 像では何らの変化も観察されなかった。従って、OM でのこの領域のコントラストは試料表面に平行に入ったラテラル亀裂によるものと結論した [5]。

[3 GW/cm<sup>2</sup>でピーニングされた Si]

3 GW/cm<sup>2</sup>と照射強度を上げると加工面直下の組織が急変した。図 5.4(a)の低倍率の写真(BF) に示すように加工面に激しい凹凸が現れた。2 μm の厚さの線状のコントラストと球状の白いコントラストが混在した特徴的な損傷層（以下、損傷層 I と呼ぶ）において、垂直転位 D1 および小さな気泡 B1 'が、2GW/cm<sup>2</sup>でレーザピーニングされた Si の損傷層 0 と同様に観察された。さらにその横にははるかに大きな気泡 B2 が観察された。1つの転位束 D2 を除いて、Si マトリックスはほぼ完全結晶であった。加工面から約 500~600nm の深さにも損傷層 I が見られ、それを拡大した写真が図 5. 5 (a),(b),(c)である。(a)は DF 像、(b)は BF 像である。(c)はさらに高倍率で撮影した HRTEM 像である。

図 5. 5(b)からわかるように球状のコントラスト(B)には 3 種類ある。まず第 1 は(b)に示す BF 像において白く抜けた大きい穴(B2)である。B2 は WBDF 写真(a)では黒く写っている。これは B2 が TEM 試料を貫通している気泡であることを示している。第 2 は B2 より若干小さいが、マトリックスと同様の灰色のコントラストの上に微細な白いコントラストが重畳しているもの(B2')であり、薄膜試料内に含まれている。図 5. 5



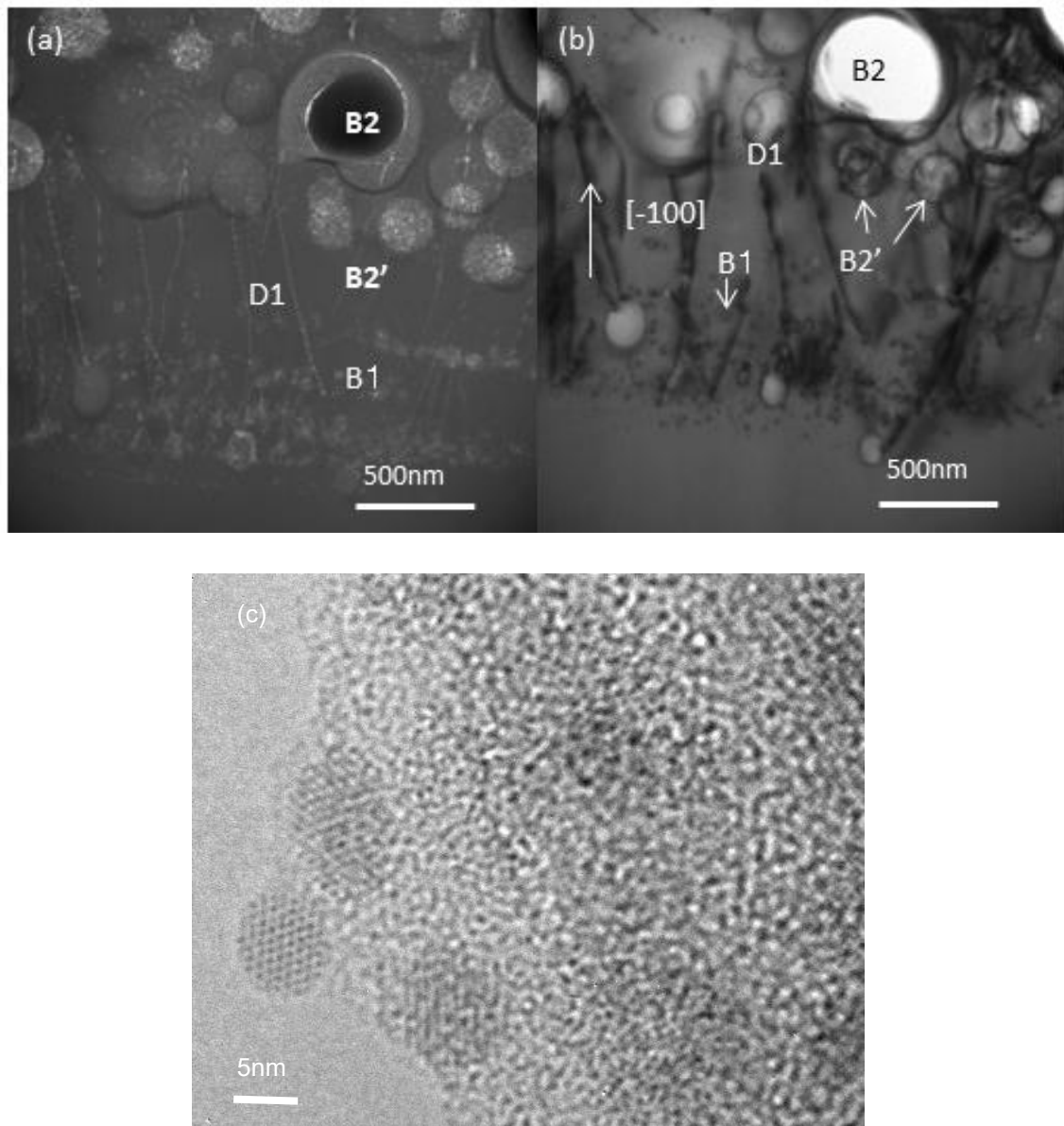


図 5.5 3GW/cm<sup>2</sup>でレーザーピーニングされた Si の損傷層の詳細解析図。  
 (a) WBDF, (b) BF, (c) 高分解能電子顕微鏡写真 (HREM)。

(c)は気泡 B2 の内壁を高倍率で撮影したものである。直径 5nm 程度の微粒子が分散し付着していることが見て取れる。微細粒子上のモアレ縞は、これらの粒子が結晶性であるという明確な証拠である。第3のコントラストは 3GW/cm<sup>2</sup> ピーニング試料に観察さ

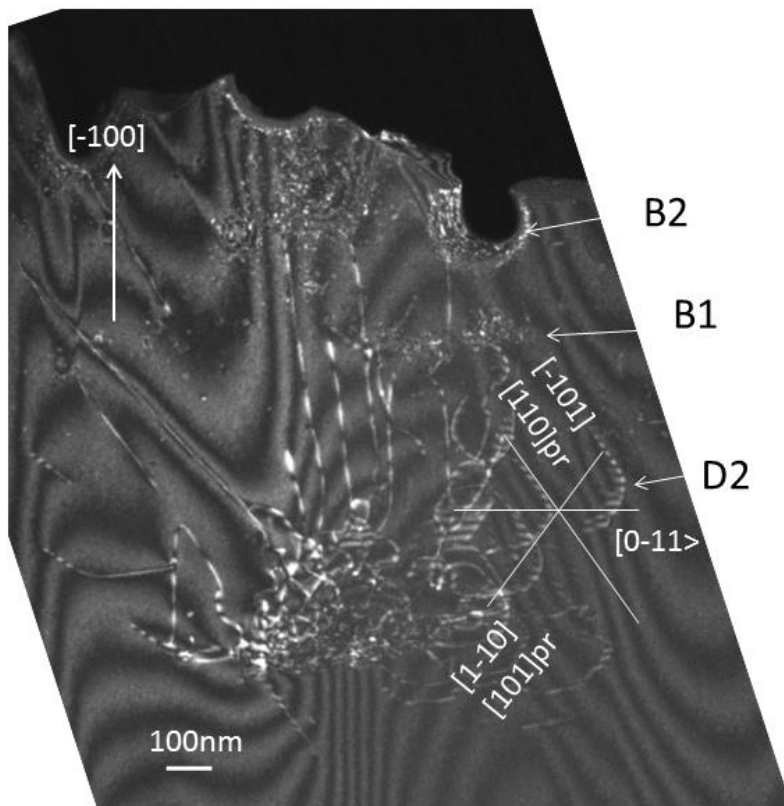


図 5.6 WBDF モードで得られた転位束 D2 の詳細

れたと同様の微細なコントラスト(B1)である.

損傷層 I 内での線状のコントラスト(D1)は転位である. 損傷層 I は単結晶で, しかもその下部に存在するもともとのマトリックス Si と同じ方位を有していることが分る.

損傷層 I の下部のマトリックス内は無転位で且つ何らかの損傷の存在を示すコントラストは観察されない.

唯一の例外は図 5. 4(b)に示した D2 で, 転位が表面損傷層の下部に広がっているものである. 図 5. 6 にその拡大像(WB)を示した. これらの転位のうち六角形の形状を示す

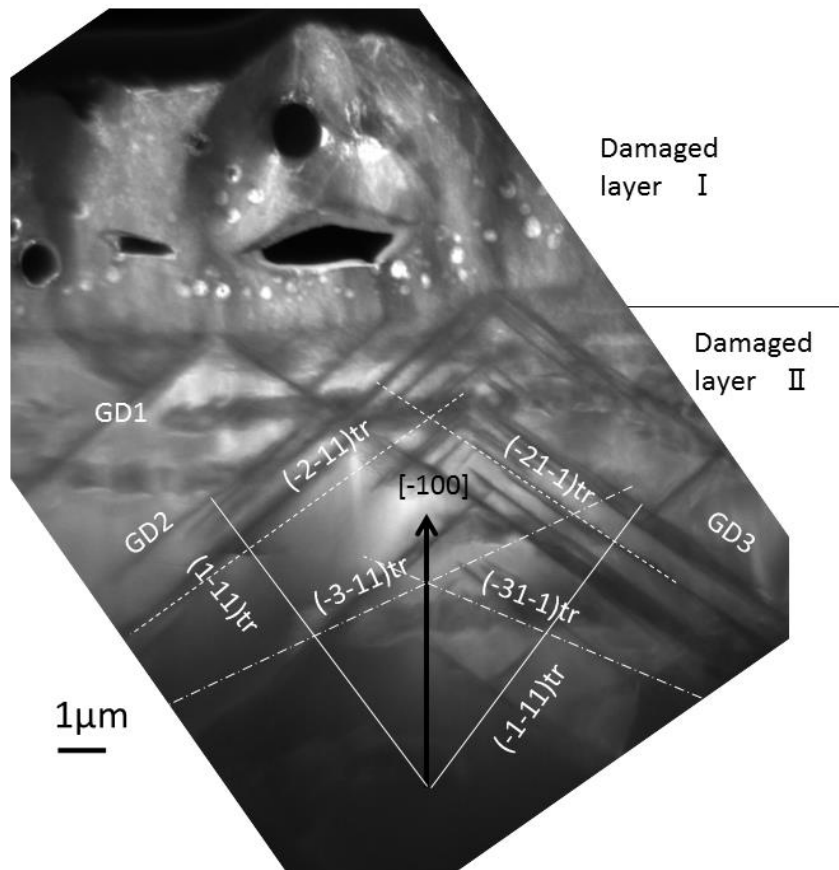


図 5.7 5GW/cm<sup>2</sup> レーザピーニング Si の損傷構造の低倍率顕微鏡写真. 損傷層 I および損傷層 II.

転位は明らかに拡張している. フリンジのある転位は図 5.1(b)を参照すると, その方位は $\langle 110 \rangle$ の投影と一致する. したがってこれらの転位はバーガース・ベクトル  $1/2\langle 110 \rangle$ を有する (111) 面または (-111) 面に位置するグライドセット分解転位と結論できる [6]. それ以外の転位の本性について現在は不明で今後の研究課題である.

[5GW/cm<sup>2</sup>でピーニングされた Si]

さらに 5 GW/cm<sup>2</sup> と強度を上げると損傷層 I の下に新たな損傷層(損傷層 II と呼ぶ)

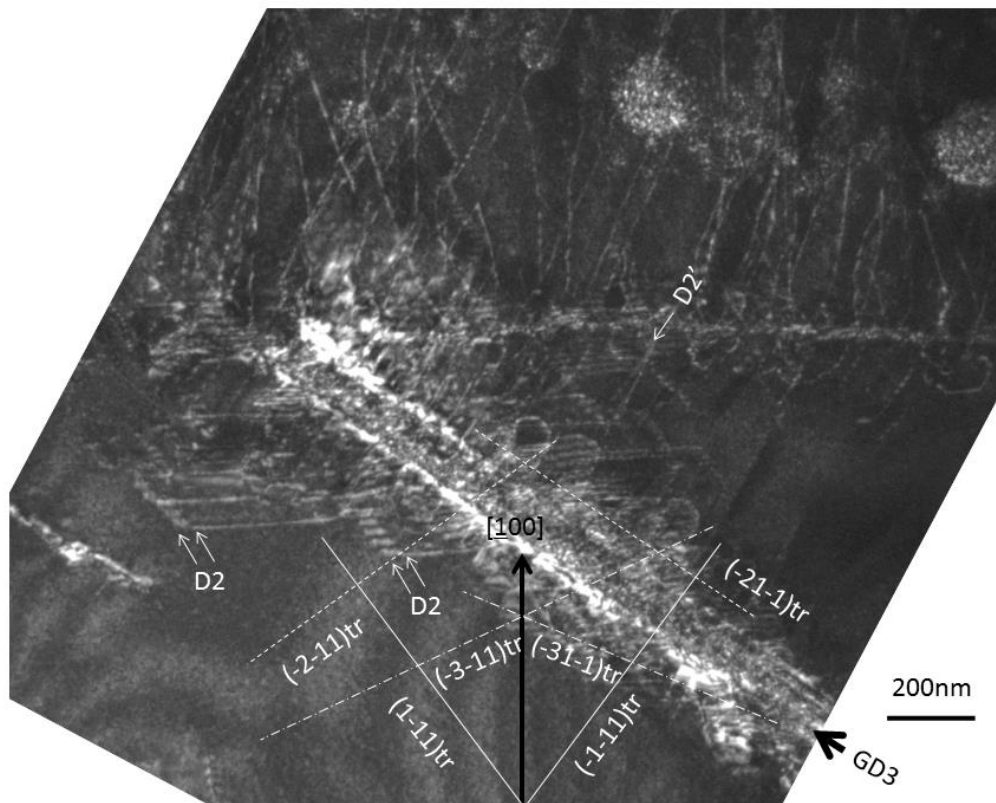


図 5.8 5GW/cm<sup>2</sup> レーザピーニング Si 中のグライドセット拡張転位 D2 および D2' の詳細図

が出現した。この層には図 5. 7 - 10 に示すようにきわめて多彩な欠陥組織が存在することがわかった。以下ではその特徴を 4 点にまとめて述べる。

(1) 図 5. 7 には GD1, GD2, GD3 で示す 3 方向に走る転位帯が見える。GD1 は幅広の転位帯であり、試料の結晶学的対称性からは、GD2, GD3 を  $[0 - 1 1]$  方向から眺めたものに対応すると考えられるが、複雑に折れ曲がった 2 つの面上に乗っている。その 2 つの面は  $\{3 1 1\}$  面に対応するようであるが完全には一致しない。GD2 と GD3

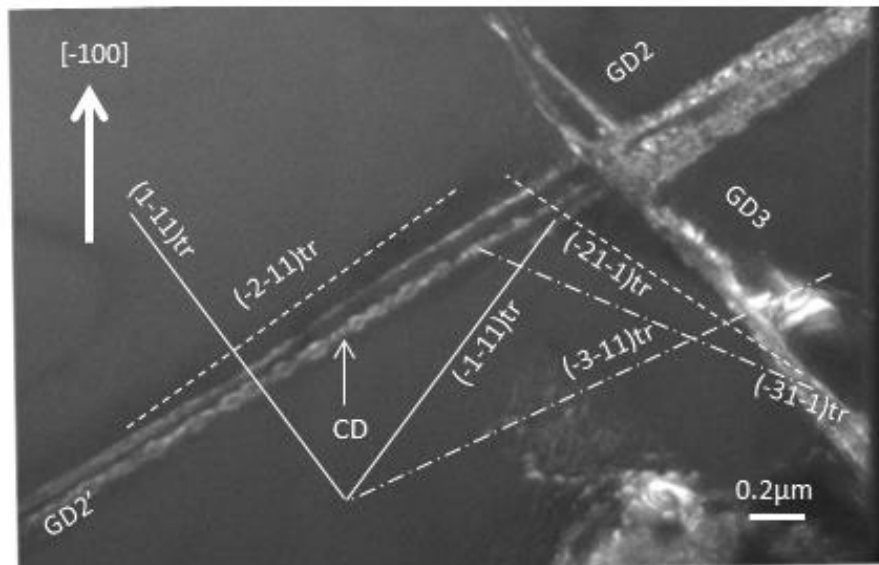


図 5.9 GD2 および GD3 とトレースを示す例

は直線的であるが、そのトレースは Si で予想されるすべり帯  $\{111\}$  面と一致しない。 $\{111\}$  以外の 2 つの可能性として  $\{112\}$  と  $\{113\}$  が考えられるがこれとも一致しない。D1 は非常に厚いため図 5.9 の CD で示すように鎖状の様相を呈している可能性もある。GD3 は  $(-21-1)$  のトレースとほぼ平行であるが、それに対向する GD2 は  $(-2-11)$  トレースからかなり外れる。GD1 は GD2 および GD3 よりはるかに複雑に見える。

(2) 図 5.8 の D2, D2' は通常の拡張転位で図 5.6 の D2 に対応すると考えられる。

(3) 図 5.9 の CD はネックレス状の転位である。図中 GD3 は  $(1-11)$  面 ( $(1-11)$  tr) のトレースに平行であるが、GD2 および GD2' は  $(-3-11)$  または  $(-2-11)$  のトレースに平行ではない。さらに、GD2 の前駆体と考えられる厚みのある GD2' は、鎖あ

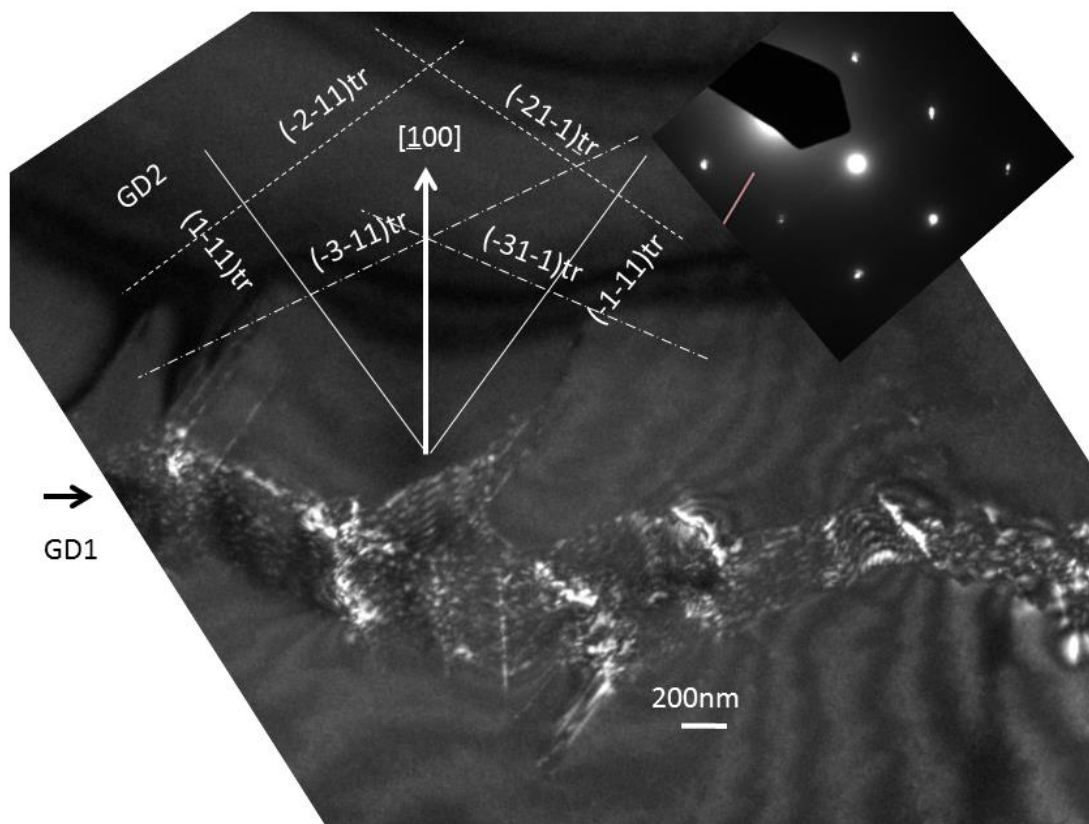


図 5.10 GD1 の解析例.GD1 は複数のすべり面で構成されている.

るいはネックレスのような形をしている.

(4) また微小亀裂も観察された. しかし損傷層 I で観察された球状のコントラストは観察されない.

以上まとめると D2,D2'は 3 GW/cm<sup>2</sup> ピーニング材の D2 に対応するものと思われるが, GD1,GD2,GD3,CD などは 5GW/cm<sup>2</sup> ピーニング材の損傷層 II に特有のものと言える.

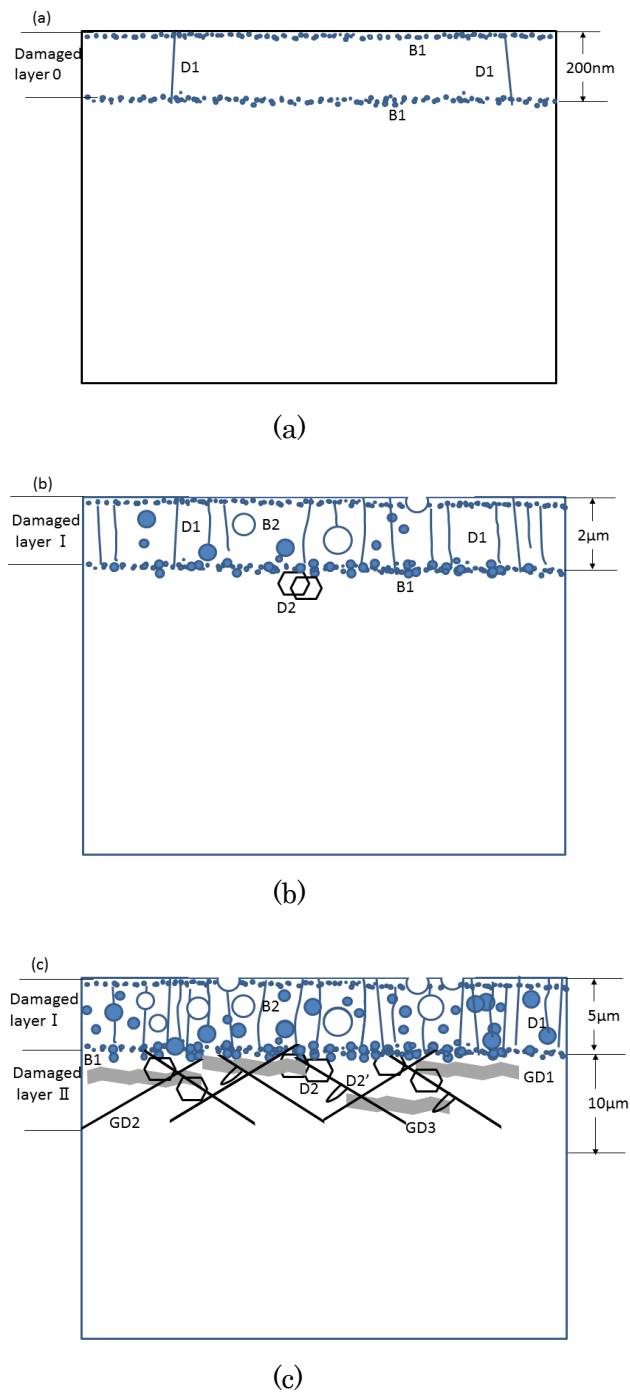


図 5.11 レーザピーニングされた Si で観察される損傷層の概略図。  
 それぞれ、(a)  $2\text{GW}/\text{cm}^2$ 、(b)  $3\text{GW}/\text{cm}^2$ 、(c)  $5\text{GW}/\text{cm}^2$  に対応する。

#### 5.4 考察

前節の観察結果を要約すると図 5.11(a)(b)(c)に示すことができる。ここで D1 は液

体 Si が固化したときに形成される転位. B1 は液体 Si 中に形成される小さなバブル. B2 は液体となった Si 中に形成されるより大きなバブル. B2 には冷却時にバブル内の Si 蒸気とその内壁に微細な Si 粒子として堆積していた. D2, D2'は  $\{1\ 1\ 1\}$  面上の グライドセット部分転位であり, これらの転位は高温で変形した Si 中で通常見られるものと同じである. GD1, GD2, GD3 は  $\{1\ 1\ 1\}$ ,  $\{1\ 1\ 2\}$  と  $\{1\ 1\ 3\}$  のいずれにも正確に一致しない厚い転位帯である. 以下それぞれについて詳しく議論する.

#### 5. 4. 1 損傷層 I

この層の特徴は①微小な球状のコントラスト(B1), ②大きな球状の穴(B2), ③比較的直線状の個別の垂直な転位(D1)があることである. B2 は球状の空洞であることは明らかである. B1 が非常に微細な空洞かあるいは結晶中の何らかの欠陥の集合体(たとえば空孔)か否かはこの結果だけでは判定が難しい.

一方, 転位 D1 が加工表面に向かって一方向に配列していることから, 損傷層 I はレーザー照射によっていったん融解した液相がその後の冷却に伴い結晶化(凝固)した層と考えることができる. この凝固層の結晶方位はその下部に存在する基板と同じ方位を有している. このように仮定すると, B2 は気泡(あるいはその残骸)とする考えと一致する. つまり損傷層 I は沸騰状態で液体 Si と気体の Si が共存したことになる. 冷却に伴い液体 Si は凝固(固化)する一方で, B2 内の気体 Si も凝集し B2 の内壁に沈殿したと考



えられる。B2 の内部に観察された微小な強い白いコントラストはこのように凝集した Si の超微細粒子であると推測できる。

金属のレーザーピーニングでは高圧のプラズマが発生することが知られており [7, 8], 本研究でも Si がレーザーピーニング処理中に金属蒸気となれば, 気化による膨張は大きくなる。また気化熱と融解潜熱の差により, 液体 Si の凝固中に気体の Si(B2)が残存すれば, その応力のために転位 D1 が形成されたものと推測できる。

#### 5. 4. 2 損傷層 II

損傷層 II では B1,B2 に対応するバブルの形成が見られない。つまり材料の溶解はなくすべての損傷は固体としての Si 内ので発生したといえる。ここ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し, 転位(D)が活動したと考えられる。Si は室温では脆性材料ではあるが融点直下の高温では延性に富むため, 激しい塑性変形が起きた結果, 複雑な転位組織が形成されたものと思われる。また, 微小な亀裂の発生も Si が強い応力を受けたことを物語っている。この損傷層 II では転位組織はきわめて多彩であった。例えば図 5.9 に示す CD は応力下で発生した転位そのものかあるいは微小亀裂がヒーリングの結果癒着した際に発生したミスフィット転位かの判定は難しい。

#### 5. 4. 3 損傷層 0

以上の考察より, 損傷層 0 は沸騰のごく初期段階に相当するものと思われる. 従って, B1 は非常に微細な Si の気泡と結論できる.

## 5. 5 まとめ

水中のシリコン表面上にパルスレーザー光を照射し, 主に衝撃波によりシリコン結晶内部に形成される結晶欠陥の性状を明らかにした. 断面薄膜を作製し各種欠陥層について WBDF 法を主体に TEM 解析を行なった.  $2 \text{ GW/cm}^2$  の照射では転位を伴う強い損傷は見られなかったが  $3 \text{ GW/cm}^2$  の照射では, 加工面直下に構造の改変が見られ, そこから  $1/2\langle 110 \rangle$  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,  $5 \text{ GW/cm}^2$  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.

## 参考文献

- [1] J. Bonse, S. Baudach, J. Krueger, W. Kautek, M. Lenzner, Appl. Phys. A74 (2002) 19
- [2] M. Tsujino, T. Sano, N. Okazaki, O. Sakata, K. Arakawa, M. Inoue, H. Mori, R. Kodama, K. Kobayashi and A. Hirose, J. Jpn Laser Processing Soc. 19 (2012) 54
- [3] S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids 23(1962)451

- [4] 坂公恭, 結晶電子顕微鏡学－材料研究者のための－, (1997) 内田老鶴圃
- [5] H. Saka and S. Abe, J. Electron Microsc. 1(1997) 45
- [6] T. Okuno and H. Saka, J. Mater. Sci. 48 (2013) 115
- [7] M.Kutsuna, Y.Inoue, K.Saito and K.Amano: J. Jpn. Laser Processing Soc. 17 (2010)14
- [8] L.Berthe, A. Sollier, P. Peyre. R. Fabbro, Proc. of ICALEO (2003) 11
- [9] Y.Sano, M.Kimura, N.Mukai, M.Yoda, M.Obata, T.Ogisu, Proc. SPIE, 3888 (1999)

## 第 6 章 グライドセット部分転位の積層欠陥エネルギーの温度依存性

### 6. 1 緒言

面心立方 (FCC), 六方最密 (HCP) およびそれらの関連構造であるダイヤモンドおよびウルツ鉱構造における転位は, 積層欠陥を伴う 2 つのショックレーの部分転位に分解することがある [1]. そのとき転位の拡張幅はこれらの結晶の様々な機械的特性に影響を与える. 金属や合金では拡張幅に影響を与える要因は多くあるがその中で組成と温度が最も重要とされている [2].

他方 Si のようなダイヤモンド構造内の転位の状況はより複雑である. ダイヤモンド構造において室温のような低温域で活性化されるシャッフルセット転位は分解していない. 対照的にグライドセット転位はより高い温度領域で活性化され分解する. Ray と Cockayne [3] によると, グライドセット転位は, 積層欠陥を挟んで 2 つのショックレー部分転位に分解される. 本章では, グライドセット転位を GD (glide-set dissociated) 転位, シャッフルセット転位を SP (shuffle-set perfect) 転位と記す. SP が活性化する温度から GD が活性化する温度への切り替り温度は Si の延性-脆性遷移温度 (ductile brittle transition temperature, DBTT) と一致することが知られている. この温度は Si 試料が変形する歪み速度に依存する.

応力（内部または外部）がない場合、GD 転位の拡張幅 $\Delta$ は平衡時の積層欠陥エネルギー（SFE） $\gamma$ に反比例する。しかしながら、GD 転位が外部応力により移動しているとき、 $\Delta$ は平衡値から外れることがある。例えば、Castaing ら[4]は 300°Cから 600°Cの間で高圧セル内において Si が塑性変形し GD 転位が極めて広く拡張することを見出した。この広い拡張は、分解転位を構成するショックレーの部分転位の先頭の部分転位と追っかけの部分転位が互いに無相関で運動することに起因する。すなわち、パイエルス・ポテンシャルを乗り越える過程におけるショックレーの部分転位の先頭の部分転位と追っかけ部分転位の移動度の有意な差に起因する[5]。これらショックレーの部分転位の動きは熱的活性化過程であるため移動度は温度に強く依存するが、より高い温度域においては移動度の差はあまり顕著ではない。これはちょうど DBTT より上の比較的低い温度領域（ $\sim 400$  °C）で観察される無相関な動きと一致している。

5 章で述べたように、水中でのレーザーピーニングにより Si に導入された転位が広く拡張していることがわかった。レーザーピーニングは温度上昇と衝撃負荷を与える高いひずみ速度変形を伴う[7]。これらの広く拡張した転位は高いひずみ速度で非常に高い温度で導入されていると予想される。その過程には次の 2 つの可能性がある。

(1) 観察された広く拡張した GD 転位は、ショックレー部分転位の無相関な運動に起因する。

(2) Si 中の SFE が、温度上昇に伴って減退し、GD 転位の拡張幅 $\Delta$ が大きくなる。

(1) の場合、GD 転位は、高温におけるアニーリングにより平衡拡張距離が小さくなると予想される。一方、(2) の場合には、高温アニール後も GD 転位が広く拡張したままになるはずである。この点を明らかにするため、本章ではレーザピーニングにより導入された広く拡張した GD 転位を、約 1350°C 程度の高い温度でアニールし、電子顕微鏡の暗視野ウィークビーム法 (DFWB) によって拡張幅  $\Delta$  を測定評価した。

## 6. 2 実験手順

Si 試料は 0.6mm 厚 (001) CZ-Si ウェハで B ドープ  $\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$ 、酸素濃度  $1.2 \times 10^{18}$  atoms /  $\text{cm}^3$  である。レーザピーニングの条件は 5 章と同等である。試料は  $10^{-5}$  Pa の真空中で 30 分間、1300~1350°C においてアニールした。スクラッチ変形された、一部の試料はバルク状態あるいは薄片状態のいずれかでアニーリングした。TEM 用薄片試料は FIB で作製し、JEM-2010 の DFWB 法を用いて加速電圧 200kV で観察した。

## 6. 3 結果と考察

### 6. 3. 1 広い拡張幅の起源

文献[7]で述べられているレーザと材料の相互作用による考察では、ターゲットの第 1 原子層が蒸発することを、アブレーション現象と呼んでいる。その蒸気がレーザエネ

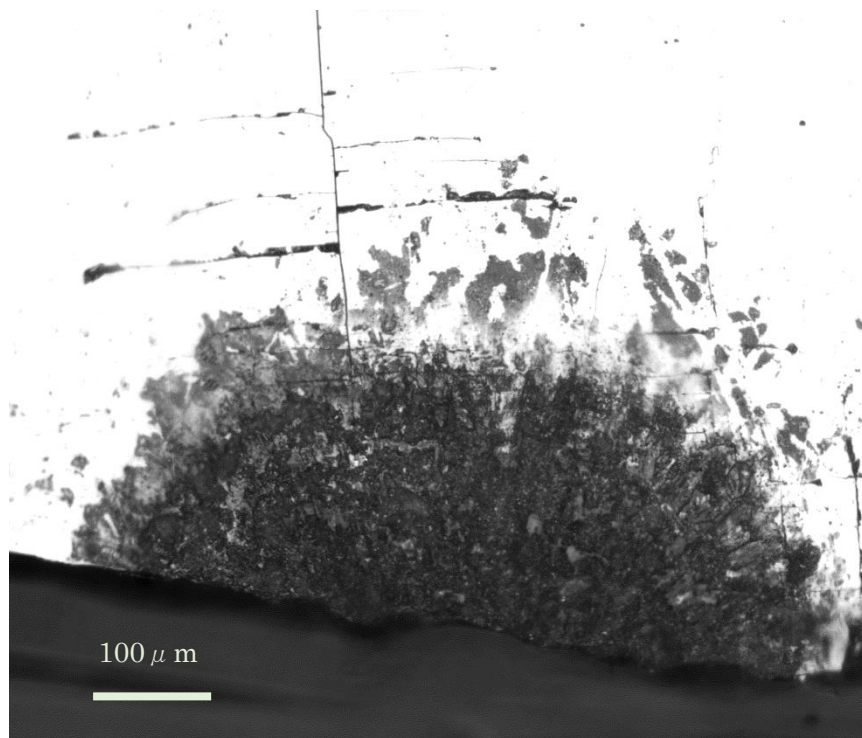


図 6.1 10GW/cm<sup>2</sup>でレーザーピーニングされた Si 表面の光顕像，衝撃で割れおよびクラックが発生している。

ルギーを吸収し続けると、いっそう加熱されプラズマ化される。プラズマは膨張し、ターゲット内と、閉じ込め媒体（水）の2つの衝撃波が生成される。

図 6.1 は、レーザーピーニングされた Si の表面写真である。直径 400 μm の領域がアブレーションされている。図 6.2 は、DFWB モードで撮影した断面 TEM 像であり、照射面直下の典型的な微細構造を示している。顕微鏡写真には明確な境界 X-X' を有する2つの領域がある。レーザーピーニングされた表面の直下にある X-X' より上の領域では、多くの球状の空隙および垂直方向の転位が観察される。この層は前章で示した損傷層 I でこの空隙は、レーザーピーニングによる温度上昇の結果として形成される Si 蒸気的气

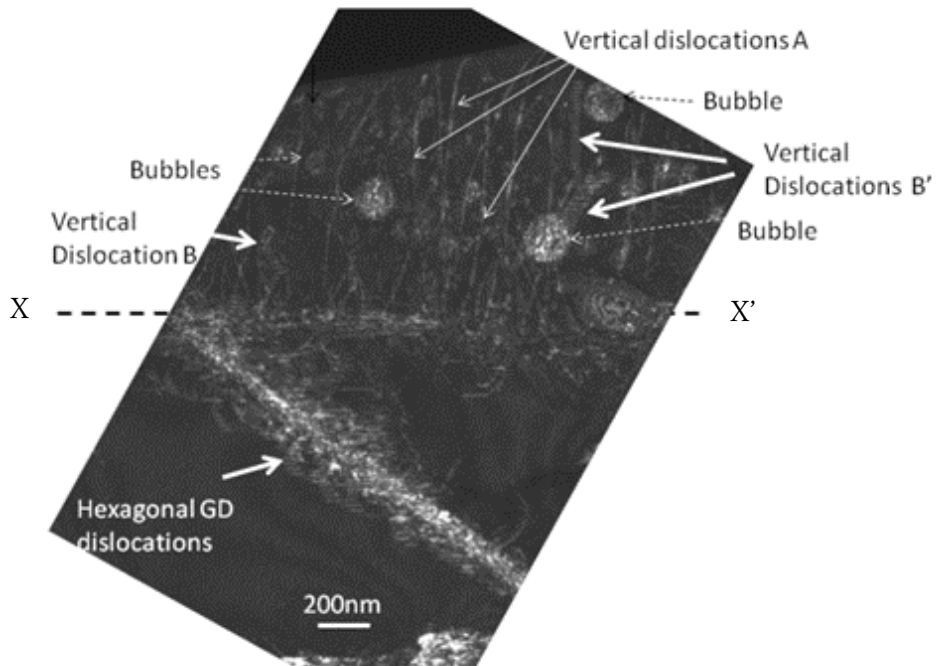


図 6.2 境界 X-X' 近傍の GD 転位. X-X' の上の領域はレーザーピーニング中に熔融した部分 (損傷層 I) [6].

泡である. また垂直転位 B は液体 Si の凝固時に導入されたものである [6]. これらの大部分 (A で示した) は拡張してるように見えないが, 一部 (B および B') は広く拡張していることがわかる.

本章では, 境界 X-X' より下で, 前章で述べた損傷層 II について考察する. ここでは特徴的なフリッジに伴う六角形の配置を有する転位ループが観察されるそれを図 6.3 に対の矢印によって示した. これらの転位は, 積層欠陥を伴って広く拡張した GD 転位として同定される. それらは, 六角形状を伴い,  $\langle 110 \rangle$  方位, すなわちパイエルス・ポテンシャルの谷に沿っている.



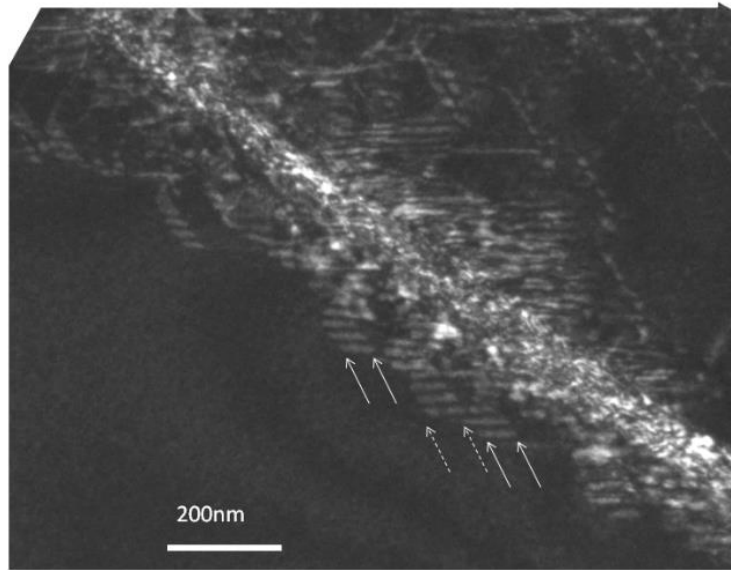


図 6.3 GD 転位の拡大像. 広く拡張した GD 転位は矢印の対で示した.

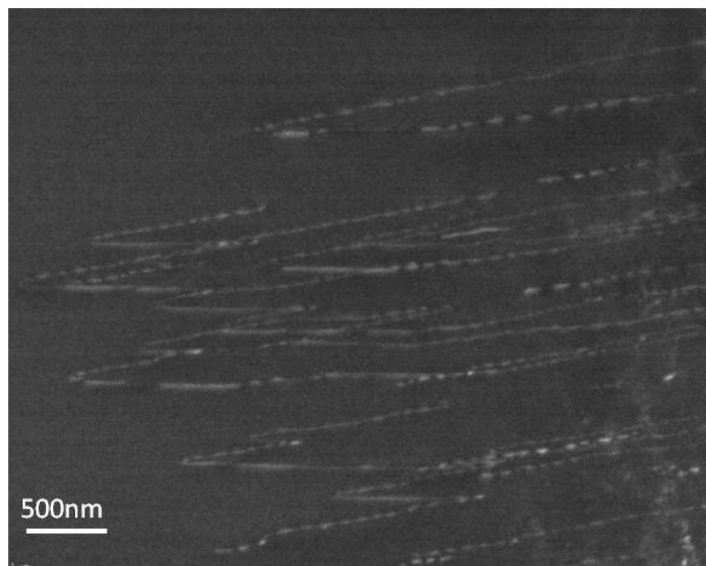


図 6.4 X-X' より下の領域でよく見られる SP 転位

このようなフリンジ付随の GD 転位は、境界 X-X' の直下（数  $\mu\text{m}$  以内）でのみ観察された。このさらに下には、図 6.4 に示すようにシャッフルセット（SP）転位が観察さ

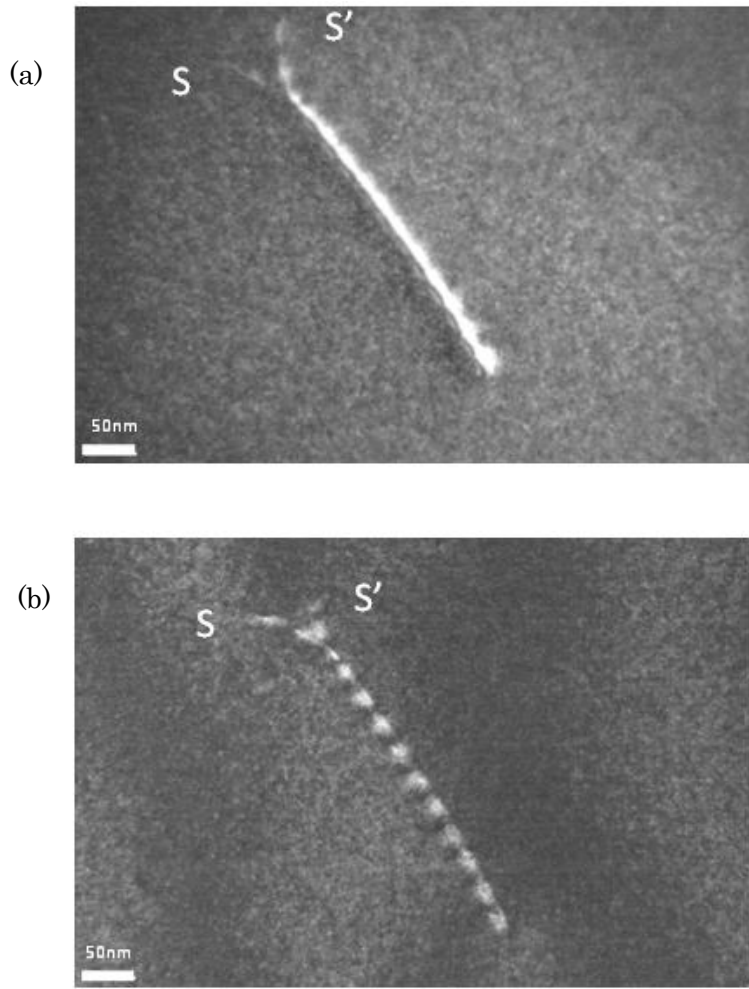


図 6.5 レーザピーニング後のバルク状態で 1300°C30 分アニールされた GD 転位. 薄片は[111]に対し垂直. (a)  $g=111$  の条件で撮影. 積層欠陥は特徴的なフリンジコントラストを示す. S-S' で示す広く拡張した分解転位は表面の影響による. (b)  $g=202$  の条件で撮影. 2つのショックレー部分転位が強く現れている.

れた[8,9]. 言うまでもなく, 観察された微細構造は, 加熱後の冷却中の凝固過程で形成されたものであるが, 試料は水中でレーザピーニング処理されているため, 急冷速度は極めて速いと予想できる. したがって, 冷却中の微細構造の変化は, もしあったとしても, それほど影響しないと期待される. したがって, 図 6.2 および図 6.3 に示した広く

拡張した GD 転位は、非常に高い温度（融解温度の直下）でレーザーピーニング中の非常に強い歪により導入されたと結論するのが合理的であろう。

ここで興味深いのは、六角形の GD 転位の拡張幅 $\Delta$ が数 10nm と大きいことである。今までに観察された GD 転位の $\Delta$ の値は、先頭と追っかけのショックレー部分転位の相関の無い移動を除いて、5~10nm の範囲であった。この数十 nm の値は極めて大きい。

次に試料のアニール効果について述べる。図 6.5(a)と(b)はレーザーピーニングによって導入された転位をバルク状態で 1350°C30 分アニールしたものの DFVB 像である。図 6.5(b)では、ショックレーの部分転位の両者が対称的であり、図 6.5(a)では積層欠陥の特徴的なフリンジコントラストを示している。図で明らかのようにアニール前と比較して転位密度が大幅に低下している。これは、転位が完全にアニールされたことを示している。さらに、拡張幅 $\Delta$ は、レーザーピーニング直後よりも小さくなっていることもわかる。これは、図 6.2 および 6.3 に示した異常に大きな $\Delta$ 値が、ショックレーの部分転位の先頭部分転位および追っかけ部分転位の無相関な動きに起因したものであることを示している。

### 6. 3. 2 積層欠陥エネルギーの真性温度依存性

図 6.6(a)は、スクラッチングによって導入された GD 転位をバルク状態で 650°Cに加

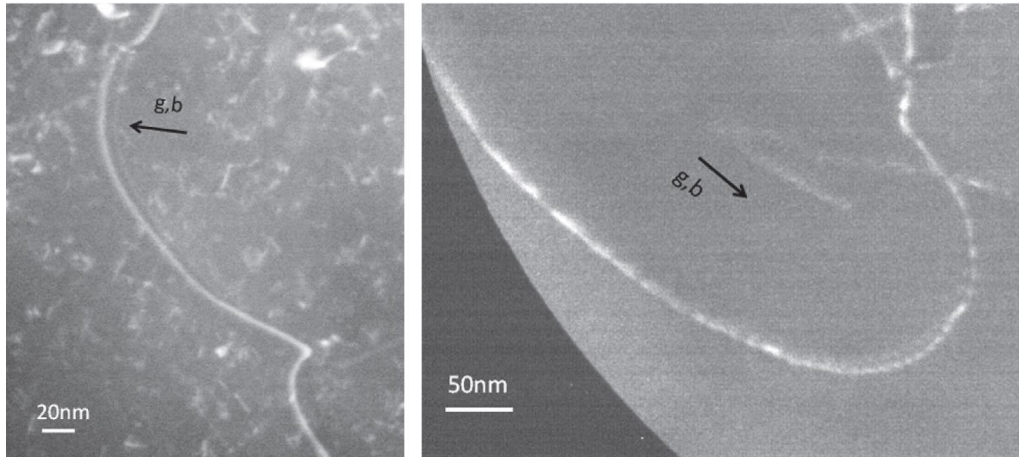


図 6.6(a) スクラッチによって 600°C で導入された後バルク状態のまま 650°C でアニールされた GD 転位.  $g$  と  $b$  は平行であり, それぞれ利用した反射ベクトルの向きと完全転位のバーガースベクトルである. 試料面は(1 1 1).

図 6.6(b) レーザピーニングで導入後 1100°C で薄膜状態で電子顕微鏡内その場観察された GD 転位.

熱した例を示している. 図 6.6(b) は, レーザピーニングによって導入された GD 転位を薄片状態で 1100°C のその場加熱した別の例を示す. 両方とも滑らかに湾曲しており, 転位はパイエルス・ポテンシャルの山を乗り越えて移動したことを示している. つまり, ショックレーの部分転位の先頭と追っかけ部分は同期している. 換言すれば, 拡張幅は平衡状態にあるといえる.

拡張幅  $\Delta$  は等方性弾性体を仮定すれば下式で与えられる [10],

$$\Delta = \frac{\mu b_p^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)\gamma} \left( 1 - \frac{2\nu \cos \varphi}{2 - \nu} \right) \quad (6-1)$$

ここで,  $b_p$  はショックレー部分転位のバーガースベクトルの長さ,  $\varphi$  は転位線とその Burgers ベクトル間の角度,  $\mu$  はせん断弾性率,  $\nu$  はポアソン比,  $\gamma$  は積層欠陥エネルギー (SFE) である. すなわち  $\Delta$  は  $\varphi$  のなめらかな関数である. 異方性理論の枠組におけ

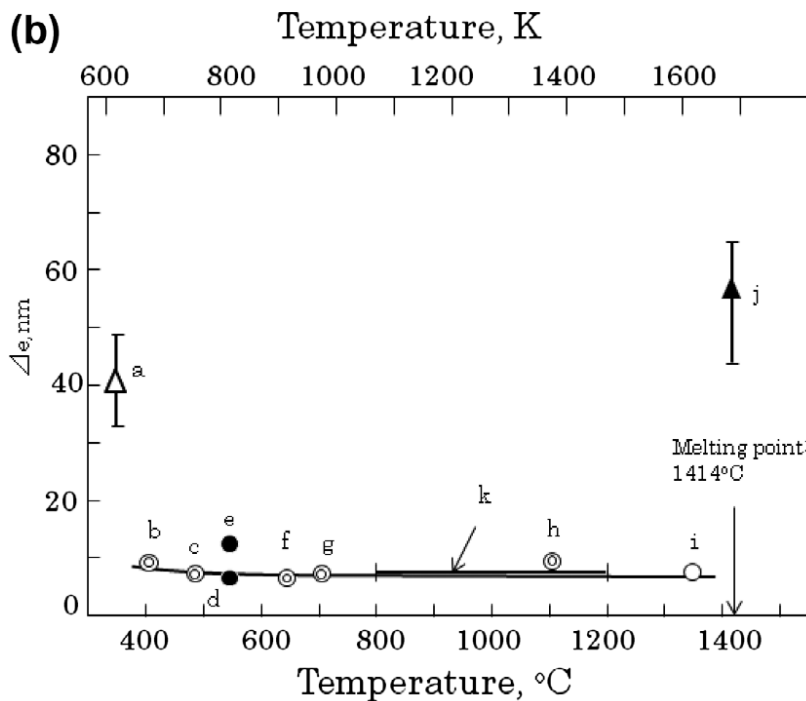
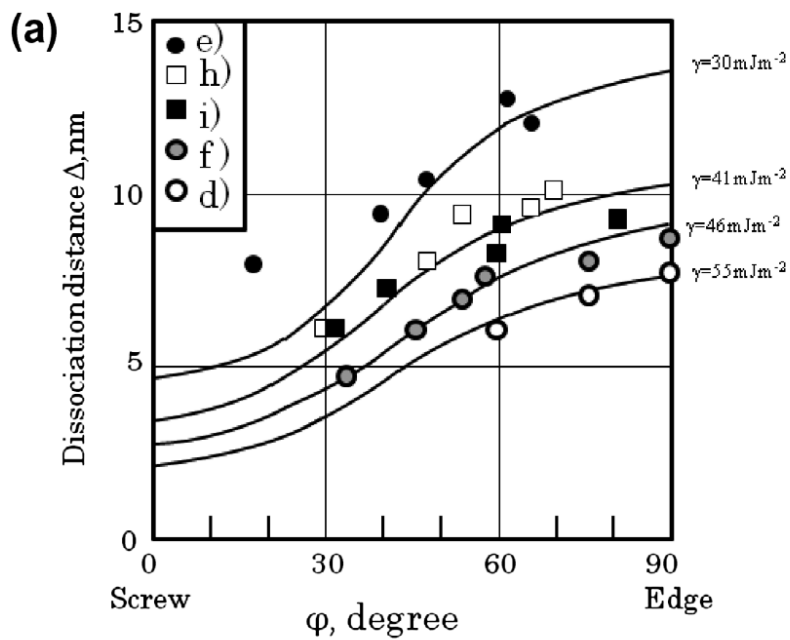


図 6.7 (a) 滑らかにカーブした GD 転位の  $\Delta - \varphi$  曲線。理論曲線につけられている数字 (e, h, i, f, d) は図 6.7(b) のデータに対応する。(b) 相関運動をする GD 転位 (b-j) に対する  $\Delta - T$  曲線。

る Si の  $\Delta - \varphi$  の関係は、Ray と Cockayne [3] によって計算されている。それによれば図 6.7(a) に示したようになめらかに湾曲した曲線となる。図では図 6.6 に示したようなデ

ータ点が理論曲線に良好に従うように描くことで SFE の値  $\gamma$  を決めることができる。フィッティングできるとき、それらの拡張幅  $\Delta$  はショックレーの部分転位の先頭と追っかけの相関運動から生じる平衡値を表わすと考えられる。

次にレーザ照射をした試料について 400~1350°C の様々の温度でアニールし、その拡張幅を評価した結果を図 6.7(b) に示した。方程式 6-1 および図 6.7(a) から分かるように、 $\Delta$  は  $\varphi$  が 90° のとき最大すなわちエッジ方位にあるので、図 6.7(b) ではエッジ方位における拡張幅 ( $\Delta_e$ ) を用いて  $\Delta$  を表わした。図 6.7(b) では文献に見られる値を合わせてプロットしている。ただし (a) と (k) は無相関な運動の GD 転位である。それぞれのデータ点は以下の通りである。(a) : [8] の図 3 によるバルクアニール、(b) [11] の図 5 による薄片アニール、(c) [12] の図 5a,b による薄片アニール、(d) [8] の図 10 による変形後、(e) [8] の図 11 による変形後、(f) 本研究の薄片アニール、(g) [9] の図 6 による薄片アニール、(h) 本研究の薄片アニール、(i) 本研究のバルクアニール、(j) [6] の図 8 の変形後、(k) [3] の図 5 による。図中の三角はパイエルス・ポテンシャルに沿った転位を、円は滑らかにカーブした転位を示す。[3] の中では直線状転位のみが示されているので、[3] の図 5 に示されている点は、相関運動あるいは非相関であるかを判断することは困難と思われる。しかしながら、起源となる [3] の図 5 の点から判断すると、転位線とそのバーガスベクトルがなす角度  $\varphi$  の広い範囲にわたり、均一に分布していたことから、それらは相関の有る部分転位と判断できる。起源となる点がもし無相関な GD 転位で

あれば、 $\varphi=0^\circ$  と  $60^\circ$  に集中すると考えられるからである。

400°C (b) でアニールされた薄片と 300°C (a) のバルク試料では、大きな違いがあることに注意する必要がある。これは、相関性のない部分転位が平衡間隔をとるには 300°Cは十分高くないことを示唆している。文献[3]によれば、Si 中の積層欠陥エネルギー (SFE)  $\gamma$  は

$$\gamma [\text{in mJm}^{-2}] = 377/\Delta_e [\text{in nm}] \quad (6-2)$$

で与えられる。剛性率  $\mu$  は温度に依存するが、 $\mu_T/\mu_0 = 1 - 6.33 \times 10^{-4} (T - 300)$  (ここで、 $\mu_T$  は TK におけるせん断弾性率であり、 $\mu_0$  は 300 K におけるせん断弾性率[14]である) でその温度変化は小さい。図 6.7(b)で示されたように  $\Delta_e$  の値は 400~1350°Cでほとんど変化せず Si 中の GD 転位の SFE は 400°C~融点 (1414°C) の温度範囲で実質的に一定 ( $\sim 40 \pm 15 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) であると言える。

#### 6. 4 まとめ

前章の Si へのレーザー照射の結果から、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。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。本章では拡張転位の高温 (1350°C) 熱処理による変化を、WBDF 法による転位の精密測定を行うことにより、その分解・拡張機構を検討した。高温熱処理により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ス・ポテンシャルを越えて運動したものであることが明らかになった。次いで、拡張転位幅のアニール温度依存性を調べた結果、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が変化しないことが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] J. Rabier, L. Pizzagalli and J.L. Demenet, Dislocations in silicon at high stress, in Dislocations in Solids, J.P. Hirth and L. Kubin, eds., Vol. 16, (2010) Elsevier, Amsterdam, 47
- [2] H. Saka, J. Mater. Sci. 51 (2016) 405
- [3] I.L.F. Ray and D.J.H. Cockayne, Proc. Royal Soc. A: Mathematical, Phys. Eng. Sci. 325 (1971) 543
- [4] J. Castaing, P. Veyssière, L.P. Kubin and J. Rabier, Phil. Mag. A 44 (1981) 1407
- [5] J.W. Christian and S. Mahajan, Deformation twinning, in Progress in Materials Science, J.W.Christian and T.B. Massalski, eds., Vol. 39, Elsevier Science, Oxford, (1995)
- [6] H. Iwata, M. Kutsuna and H. Saka, J. Jpn. Inst. Met. 79 (2015) 308
- [7] P. Peyre, R. Fabbro, P. Merrien and H.P. Lieurade, Mater. Sci. Eng. A 210 (1996)



- [8] T. Okuno and H. Saka, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 115
- [9] K. Asaoka, T. Umeda, S. Arai and H. Saka, *Mater. Sci. Eng. A* 400–401 (2005)93
- [10] J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 1st ed.,(1967) McGraw-Hill, New York, NY 1967
- [11] H. Saka, K. Yamamoto, S. Arai and K. Kuroda, *Phil. Mag.* 86 (2006) 4841
- [12] S. Izumi, H. Ohta, C. Takahashi, T. Suzuki and H. Saka, *Phil. Mag. Lett.* 90 (2010) 707
- [13] P.M. Hazzledine, H.P. Karnthaler and E. Wintner, *Phil. Mag.* 32 (1975) 81
- [14] R. Bechman, R.F.S. Hearmaon and S.K. Kurtz, *Landolt-Börnstein. numerical data and functional relationships in science and technology, New Series, Group III: crystal and solid state physics, in Elastic, Piezoelectric, Piesooptic, Electrooptic Constants, and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals*, K.-H. Hellwege and A.M. Hellwege, eds., Vol. 2, (1969) Springer, Berlin, 20

## 第7章 総括

Si, GaN など半導体デバイスの各種加工プロセスにおいて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, それらの評価手法として透過電子顕微鏡によるナノ構造評価法を取り上げた. 以下に各章で得られた結果をまとめる.

第1章では本研究の背景と研究の目的を述べた.

第2章では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)をSTEMに適用する手法について検討した. CTEM(STEM機能を持たない従来型のTEM)および走査透過電子顕微鏡STEMにおける回折コントラストの形成の仕組みを解析し, STEMにおいてWBDF法を用いる利点を明らかにした. 本手法の有効性と分解能を判断する基準としてショックレー部分転位の観察を試みた. LaB<sub>6</sub>電子銃を用いたSTEMではCu-Al単結晶合金を用い, 標準的なg/3g WBDF法をSTEMに拡張し高分解・高精度で転位評価が可能であることを実証した.

第 3 章では水素イオン注入により生成する結晶欠陥の構造を電子顕微鏡法により詳細に検討し、薄膜剥離へつながる動的挙動について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プレートレット欠陥の分布との相関を調べ、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、基板の不純物濃度により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なったとき、一定の条件では剥離の発現が向上すること、生じる欠陥およびアモルファスの形成に相違が生まれることを明らかにした。

第 4 章では GaN/Si ヘテロ構造における結晶欠陥の生成と消滅の過程をフォトルミネッセンス (PL) および透過型電子顕微鏡法から評価した。2 種のヘテロ接合を取り上げている。第一は AlInN バッファ層を介して GaN を低圧有機金属気相成長法 (MOVPE 法) により形成したものである。もう一種は Si 基板上に異方性エッチングにより形成された (111) ファセット面上に C 軸配向した GaN 膜が形成されたものである。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透過電子顕微鏡像から明らかにし、次いで WBDF 法から、転位に対する熱処理効果を調べた。その結果、500°C以上の繰り返し熱処理で転位が移動することを見出した。これはシリコン基板との熱膨張係数差による熱歪みが GaN 転位のパイエルス・ポテンシャル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、らせん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。

第二試料は異方性エッチングにより形成された Si 基板ファセット(111)面上に C 軸配向した GaN 膜である。異なる部分から成長を開始した単結晶の合体部分を高分解能 TEM により評価した。基板表面との界面付近に発生した貫通転位の多くは、成長中に成長方向とは異なる方向に曲げられ、最表面に到達せず、試料の低転位密度化に貢献していた。基底面積層欠陥は、成長と共に、エネルギーの低い単層欠陥に変異することによって、転位密度の低減が確保されていることがわかった。

第 5 章では水中レーザーピーニングによる Si 表面近傍で結晶欠陥の生成と消滅について、主に WBDF 法を用いて TEM 解析を行なった。3GW/cm<sup>2</sup>の照射で、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ることを明らかにした。

第 6 章では前章の手法であるレーザーピーニングによって生じたグライドセット部分転位についてそのアニール効果を評価し、拡張機構を検討するとともに拡張幅から積層欠陥エネルギーの温度依存性を明らかにした。まず 1350°Cにおける熱処理による変化について WBDF 法により精密測定を行うことにより、拡張幅が減少することが確認され、広い拡張転位は強い熱歪みによって転位がパイエルス・ポテンシャルを越えて運動したものであることが明らかになった。次に、拡張転位幅の温度依存性を測定し、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が変化しないことを明らかにした。

最後に本研究の今後の展望について述べる。

半導体材料への欠陥の導入・消滅過程を明らかにする手法として透過電子顕微鏡法の一つである WBDF 法を STEM モードに拡張することは、より精細な転位の検出を可能にするのみでなく、厚い試料の観察、ベンドコンター等の不要なコントラスト抑制、EDX 等と連携する複合分析に威力を発揮する。電子デバイスおよび情報技術の発展とともに装置の革新が進む TEM を取り巻く環境の中で、今後この手法は新材料の結晶成長時の

品質評価において転位の結晶欠陥検出法の主軸となる役割を果たすと期待される。

材料のナノ加工のプロセスにおいてレーザ光およびイオンビームの照射は、非接触かつドライな環境で局所的に大きなエネルギーを与える手法として有用であり、今後も開発が進むであろう。その時発現する材料の種々の加工・成長プロセスの解析において、熱履歴による欠陥の生成と消滅過程を明らかにした本研究成果は大きなヒント与えると期待される。

## 謝辞

愛知工業大学工学部電気学科教授 澤木宣彦 先生には GaN 試料の取扱から本論文の構成から推敲まで終始懇切丁寧なご指導をいただきました。また TEM をはじめとする研究環境の整備を含め多大なご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

愛知工業大学総合技術研究所客員教授 坂公恭 先生には幾多の試料の顕微鏡観察において莫大な時間をご一緒いただきました。その中で古典的理論・手法から最新・最高水準の解析・技法まで詳細にわたりご指導いただきました。心から感謝申し上げます。

愛知工業大学工学部電気学科教授 徳田豊 先生には、半導体結晶欠陥の研究へ導いていただき半導体の理論・取り扱いをはじめとする研究の基礎から研究に対する真摯な態度など多岐にわたりご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

愛知工業大学工学部電気学科教授 飯吉僚 先生には、特に顕微鏡装置の基本機構について示唆に富むご助言を多数いただきました。深く感謝申し上げます。

愛知工業大学工学部機械学科教授 高木誠 先生には、長く共同研究続ける中で多岐にわたりご助言をいただくとともにご支援を賜りました。深く感謝申し上げます。

多くの共同研究者からご指導ならびにご支援をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。また、得られた成果の多くは愛知工業大学工学部電気系、機械系、応用化学系科学部生が卒業研究の努力の中得たものです。深くお礼申し上げます。

多岐にわたりご指導いただくとともにご支援いただいた愛知工業大学総合技術研究所ならびに愛知工業大学工学部電子情報をはじめとする愛知工業大学関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

本研究は多くの組織・プログラムから、資金援助、設備貸与、試料提供、技術支援のもと実施されました。時系列で以下に記すことで感謝の意を示します。

株式会社デンソー基礎研究所，名古屋産業科学研究所研究等助成，堀情報科学振興財団助成，内藤科学技術振興財団助成，中部電力基礎技術研究所助成，東京大学原子力研究総合センター原研施設利用共同研究(当時)，日東学術振興財団助成，財団法人立松財団，日本学術振興会科学研究費助成事業，公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター，公益財団法人科学技術振興財団知の拠点重点研究プロジェクト，私立大学戦略的研究基盤形成支援事業，あいち産業科学技術総合センター，浜松ホトニクス株式会社，住重試験検査株式会社(当時)，株式会社最新レーザ技術研究センター，名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析プラットフォーム，日本電子株式会社。

最後に故 井村徹 先生には材料科学および電子顕微鏡の世界にお導きいただいたのみでなく，日々の談笑の中で多くのことをお教えくださいました。謹んで感謝の意を表します。



## 本論文に関する公表論文

(学術誌等論文)

- [1] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda and T.Imura, Analysis of platelet distribution in H ion-implanted silicon, *Journal of Crystal Growth*, **210** (2000) 94-97 (第3章)
- [2] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda and T.Imura, Observation of high dose H<sup>+</sup> implanted damaged layer, *Material Science Research International*, **6** (2000) 198-202 (第3章)
- [3] H.Iwata, M.Takagi and Y.Tokuda, Effect of impurity co-implantation on hydrogen surface blistering, *AMTC Letters, International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations*, **1** (2008) 262-263 (第3章)
- [4] 岩田博之, 沓名宗春, 坂公恭, 水中レーザーピーニングによって Si 中に形成された欠陥組織の透過電子顕微鏡観察, *日本金属学会誌*, **79** 巻 6 号 (2015) 308-314 (第5章)
- [5] H.Iwata, M.Kutsuna, T.Okuno and H.Saka, Temperature dependence of the stacking fault energy of glide set-dissociated dislocations in Si, *Philosophical Magazine Letters*, **96** (2016) 265-272 (第6章)
- [6] H.Iwata and H.Saka, Resolving individual Shockley partials of a dissociated dislocation by STEM, *Philosophical Magazine Letters*, **97** (2017) 74-81 (第2章)
- [7] H.Iwata, H.Kobayashi, T.Kamiya, R.Kamei, H.Saka, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda and H.Amano, Annealing effect on threading dislocations in a GaN grown on Si substrate, *Journal of Crystal Growth*, **468** (2017) 835-838 (第4章)

(国際会議等発表論文)

- [1] H.Iwata, E. Kanamori, M.Takagi, Y.Tokuda and T.Imura, Platelet formation induced by implantation of hydrogen in silicon, Proceedings of 14th International Congress on Electron Microscopy, **3** (1998) pp.445-446 (第3章)
- [2] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, and T.Imura, Behavior of H<sup>+</sup> implantation induced defects during heating, Proceedings of 12th European Congress on Electron Microscopy, **2** (2000) pp.619-620 (第3章)
- [3] H.Iwata, M.Takagi, Y.Tokuda, and T.Imura, Dose dependence of hydrogen induced exfoliation on the silicon surface, Proc. 8th Asia Pacific Conf. on Electron Microscopy, (2004) pp.485-486 (第3章)
- [4] H.Iwata, Y.Tokuda, M.Takagi, T.Imura, Effect of boron co-implantation on hydrogen induced exfoliation, Proc. 16th International Microscopy Congress, **3** (2006) p.1352 (第3章)
- [5] Hiroyuki Iwata, Makoto Takagi, Yutaka Tokuda, Ryoya Ishigami, and Keisuke Yasuda, The role of hydrogen implantation dose in lattice distortion observed by TEM and RBS/C on the mechanism of surface blistering, The 20th Frontiers of Electron Microscopy in Material Science (FEMMS2009), p.116 (第3章)
- [6] S.Kawakita, H.Iwata, D.Kato, T.Tachibana, Y.Tani, T.Nakajima, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, High-quality GaN grown on (111)Si using an AlInN intermediate layer, Asia Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), Mie, May 22-26, (2011) Mo-P36, pp.111-112 (第4章)
- [7] S.Kawakita, H.Iwata, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, HRTEM analyses of GaN/AlInN/(111)Si grown by MOVPE, 4th Intern. Symp. on Advanced Plasma

Science and its Applications for Nitrides and Nano-materials (ISPlasma 2012), Chubu University, March 5-8 (2012) P3057B (第4章)

[8] S.Kawakita, H.Iwata, T.Nakagita, S.Ito, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, TEM analyses of GaN grown on (111)Si substrate via an AlInN intermediate layer, Intern. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN-2012), Sapporo, Oct.15-19 (2012) ThP-GR-24 (第4章)

[9] N.Sawaki, S.Ito, T.Nakagita, H.Iwata, T.Tanikawa, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, Defect generation and annihilation in GaN grown on patterned silicon substrate, Proc. of SPIE, 8625 (2013) 86250K(6pp) (第4章)

[10] S.Ito, T.Nakagita, H.Iwata, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, TEM analyses of GaN grown with AlInN intermediate layer on Si substrate, 5th Intern. Symp. on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nano-materials (ISPlasma 2013), Nagoya University, Jan.28-Feb.1 (2013) P3056B (第4章)

[11] T.Nakagita, S.Ito, H.Iwata, N.Sawaki, T.Tanikawa, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, Defect structure in a (1-101)GaN grown on a patterned (001)Si substrate, 5th Intern. Symp. on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nano-materials (ISPlasma 2013), Nagoya University, Jan.28-Feb.1, (2013) P3073B (第4章)

[12] T.Nakagita, S.Ito, H.Iwata, N.Sawaki, T.Tanikawa, Y.Honda, M.Yamaguchi, and H.Amano, Coalescence and generation of stacking faults in a (1-101)GaN grown on a patterned (001)Si substrate, 6th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, Taipei, May 12-15 (2013) PM16, p.79 (第4章)

[13] S.Ito, T.Nakagita, S.Kawakita, H.Iwata, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, M.Yamaguchi, and

H.Amano, Growth of high quality GaN on (111)Si using AlN:In nucleation layer, 6th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, Taipei, May 12-15 (2013) WA1-4, p.20 (第4章)

[14] H.Kobayashi, T.Yagi, R.Tanabe, T.Kanematsu, H.Iwata, N.Sawaki, M.Irie, Y.Honda, and H.Amano, Effect of annealing on the defect related emission in GaN grown on Si substrate, 7th Asia-pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2015), Seoul, May 17-20 (2015) TUA1-3 (2pp) (第4章)

[15] H.Kobayashi, H.Iwata, H.Saka, N.Sawaki M.Irie, Y.Honda, and H.Amano, Effect of thermal stress on the threading dislocations in GaN grown on Si, 8th Intern. Symp. on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nano-materials (ISPlasma 2016), Nagoya University, March 6-10 (2016) 07pC07O (第4章)