

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13518

研究課題名(和文)半導体微細プロセスによる表面超音波デバイス開発と強相関物性解明への応用

研究課題名(英文)Development of surface acoustic wave devices and its application to strongly correlated electron systems

研究代表者

根本 祐一(NEMOTO, Yuichi)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：10303174

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):シリコン結晶中の点欠陥である原子空孔の観測とその電子状態解明は、基礎研究の側面に加え産業応用の立場からも重要である。原子空孔に束縛された電子は大きく広がった縮退軌道を持ち、極めて強い四極子-歪み相互作用をもたらす。半導体産業で用いられるシリコンウェーハでは、数10億個に1個の超希薄な原子空孔濃度であるが、超音波による弾性定数の低温ソフト化で観測可能となった。特に、デバイス動作層のシリコンウェーハ表層領域における原子空孔を表面弾性波によって観測した成果は、ますますデバイスの高性能化・高効率化が加速する半導体産業における微小欠陥制御技術の基礎的知見として有用であり、今後の発展が期待される。

研究成果の概要(英文): Observation of vacancy in silicon crystal and elucidation of its electronic state is a challenging issue in both solid-state physics and application technologies. We successfully observe vacancy orbital through elastic softening with decreasing temperature by using ultrasound measurements. Extended vacancy orbital leads to extremely strong quadrupole-strain interaction, which allows us to observe elastic softening at low temperatures even in dilute vacancy below 1 ppb. Especially, evaluation of vacancy concentration in a surface region of highly qualified silicon wafers is desirable for control of micro defects, that originates in vacancy, about nanometer in size. A benchmark of the achievement of surface acoustic wave with high frequency measurements will be a powerful evaluating method in rapidly advancing semiconductor industry.

研究分野：物性実験

キーワード：超音波計測 原子空孔 表面弾性波 半導体 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

(1) シリコンは今なお現代社会を根幹から支える半導体の基盤材料である。情報処理などに用いられる IT デバイスの微細化デザインルールが 10 ナノレベルに到達し、電力変換などに用いられるパワーデバイスには高耐圧性、高信頼性の要求水準が一層高まるなど各種デバイス製造の基板として用いられるシリコンウェーハの高品質化が依然として重要課題となっている。ウェーハの高品質化には、微小欠陥制御が重要である。研究当初、IT デバイス用に主として用いられるボロン添加シリコンにおける微小な 2 次欠陥である COP (ボイド欠陥) や BMD (酸素析出物) の形成には、シリコン結晶中にごく僅かに存在する原子空孔が生成因子であることが分かっており、原子空孔の定量評価が必要であったが、観測困難なため、半導体技術開発への障壁となっていた。

(2) 研究当初、縮退した原子空孔軌道は大きく広がっており、それゆえ巨大な電気四極子をもつため、超音波により結晶中に摂動場として誘起した歪み波と極めて大きく相互作用することが分かっていた。超音波による歪み波の伝搬速度を精密に計測することで、弾性定数が低温に向かって減少するソフト化が観測され、原子空孔を直接観測することで定量評価の実現を目指す基礎と応用にまたがる研究状況が醸成された。

2. 研究の目的

超音波は物質中を伝搬する歪み波であり、その伝搬速度から弾性定数を決定できる。物質の電子やイオンの状態が電気四極子をもつと、超音波による歪みと結合してエネルギー利得するため、弾性定数は低温ソフト化を示し、歪みに対する電気四極子の感受率が得られる。本研究では、半導体プロセスを用いてシリコンウェーハ上に ZnO 圧電薄膜と微細櫛状電極(IDT)を形成し、高周波超音波デバイスを用いて、ウェーハ表面を減衰せずに伝搬する表面弾性波(レイリー波)から、シリコンウェーハに極微量存在する原子空孔の巨大な電子軌道を観測することで、電子格子相互作用の新しい物理の構築と、半導体 IT デバイス製造で使用されるボロン添加シリコンウェーハ表層の原子空孔評価・制御技術の実用化のための基盤技術開発を行う。COP や BMD などの微小欠陥形成には、原子空孔が生成因子となっている。結晶育成時の引き上げ速度や温度分布、ウェーハ加工後の熱処理などで原子空孔濃度は変化するため、デバイス製造に用いられるウェーハに存在する残留原子空孔濃度の各種パラメータ依存性が重要であり、特に熱処理温度依存性を低温ソフト化の観測により検証する。

3. 研究の方法

(1) ウェーハ上に IDT の電極間を $2.5 \mu\text{m}$ で製造したものをを用いて、波長 $10 \mu\text{m}$ 、共鳴周波数 520 MHz の表面弾性波を生成し、その弾性定数 C_{44} の低温ソフト化とその磁場依存性を測定できる。それまでバルクの弾性定数 C_{44} の測定から、極めて強い四極子-歪み相互作用 $g_{\Gamma_8} = 2.8 \times 10^5 \text{ K}$ が得られている。また、ボロン添加シリコンでの原子空孔軌道の電子状態は Γ_8 四重項基底が実現していると明らかにされた。これをもとに、外部からの微小な一軸応力により Γ_8 四重項を分裂させることで、低温ソフト化の圧力依存性を検証し、結合定数の精密化を行うとともに、巨大空孔軌道をもつ電気四極子に加え、より高次の多極子成分の検証を行う。

(2) 原子空孔濃度は、結晶育成時の引き上げ速度 V と固液界面での温度勾配 G との比 V/G に比例することが知られている。また、ウェーハ表面を熱処理するアニールドウェーハが広く利用されている。原子空孔濃度が微小欠陥の形成に影響を与えるので、不純物のゲッターリング効果をもつ BMD をウェーハ深層に作り込むなどの技術も広く使われている。アニール温度や結晶の急冷による原子空孔のクエンチ状態を調べるため、アニール処理の違いによるウェーハを用意し、超音波実験により低温ソフト化の大きさの違いについて検証を行う。ボロン添加シリコンウェーハの高温熱処理および急冷処理は、グローバルウェーハズ・ジャパン社の協力を得た。

(3) 原子空孔は単独では室温においても不安定であり、divacancy やクラスターなどを容易に形成する、というのが従来の常識であった。研究当初から、希薄濃度の原子空孔は室温以下の温度では安定的に結晶中に存在できることが超音波法による低温ソフト化の観測結果から認識できていたが、実験結果の経年依存性については直接測定できておらず、過去に測定したボロン添加 FZ 結晶の弾性定数 C_{44} の再測定を実施し、低温ソフト化が変化するかどうかについて調査し、希薄濃度の原子空孔の電子状態の安定性を検証する。

4. 研究成果

(1) ボロン添加シリコンでは、電荷状態 V^+ が実現し、スピン軌道相互作用によって磁性をもった Γ_8 基底状態が実現され、超音波による歪み波と結合する原理から、弾性定数の低温ソフト化を調べることで、原子空孔濃度の定量評価が可能となる。 Γ_8 基底は外部からの応力によって分裂するので、ソフト化量の変化を調べることで、原子空孔軌道のもつ電気四極子と歪の結合定数 g の精密化が可能である。そこで、外部から微小な応力を精密に印加できる超音波実験用セルを開発し、シリコンウ

ウェーハ上に直接製造した表面弾性波素子による実験を行った。弾性定数 C_s の低温ソフト化の応力依存性を調べた。その結果、図 1 に示すように印加する応力を大きくするほど低温ソフト化量は減少した。図 2 に曲げ応力 $\delta=30 \mu\text{m}$ のときの低温ソフト化の四極子感受率による解析結果を示す。 Γ_8 基底の分裂の大きさは計算から推定した値では黒実線の結果となり、ソフト化が完全に消失したが、実験結果の緑マーカーと顕著に異なる結果が得られた。理論計算では応力印加による体積変化が無限小である仮定をしているが、原子空孔軌道の感受率計算では体積変化 δB にともなう歪みの効果が顕著に現れることを意味している。

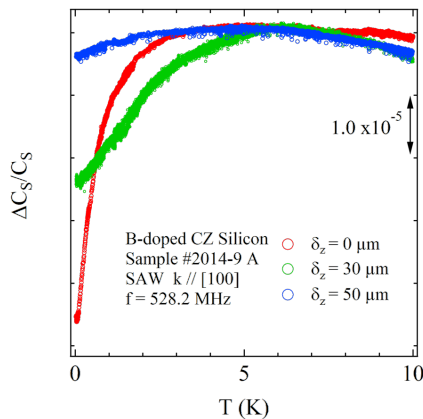


図 1 外部応力下における弾性定数 C_s の温度依存性

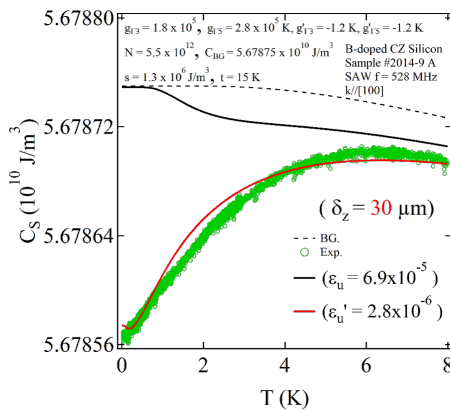


図 2 曲げ応力 $\delta=30 \mu\text{m}$ のときの低温ソフト化の解析結果

希土類化合物や遷移金属化合物における低温ソフト化の解析では、微小な体積変化が一般に無視できるが、巨大に拡がった原子空孔軌道では、外部応力による僅かな体積変化であっても無視できないことが分かった。これは空孔軌道のもつ電気四極子と歪みとの結合が、極めて大きいこれまでの知見と整合している。今後、体積歪みと結合する電気 16 極子や、第一原理計算により示されている原子空孔軌道がもつ軌道角運動量 $l=2, 7$ の成分について既約表現にしたがった具体的な多極子を考察する必要がある。

(2) ボロン添加シリコンインゴットから切り出したシリコンウェーハを酸素雰囲気中で 30 秒間の高温熱処理を行い、 $120^\circ\text{C}/\text{s}$ の急速冷却を施した試料を準備し超音波実験を行った。高温熱処理温度は 1350°C と 1200°C の 2 種類である。図 3, 4 にそれぞれの試料について弾性定数 C_{44} の温度依存性を測定した結果を示す。 1350°C で熱処理した試料については 2.2 K から 0.4 K の温度範囲で 5×10^{-5} の低温ソフト化を示し、解析から $6.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の原子空孔が結晶中に残留している結果が得られた。他方、 1200°C で熱処理した試料では、 2.1 K から 0.5 K の温度範囲で 1.2×10^{-5} の低温ソフト化を示し、解析から $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の原子空孔濃度が得られた。結果には有意な差があり、 1200°C より高温の 1350°C で熱処理した試料の方が原子空孔濃度が高いことが分かった。これは高温熱平衡状態を反映した原子空孔が急冷により凍結し、そのままウェーハ中に安定して存在していることを示している。この成果は、不純物ゲッター能力を有する 2 次欠陥 BMD のウェーハ内部への作り込みなど微小欠陥制御に貴重な情報であるとともに、原子空孔濃度の定量評価にもとづく微小欠陥成長に関するモデル構築に有用である。

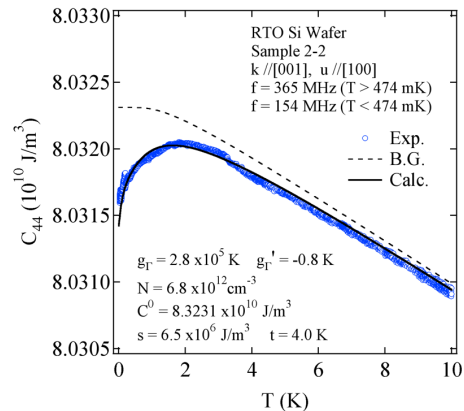


図 3 熱処理温度 1350°C の試料の弾性定数 C_{44} の温度依存性

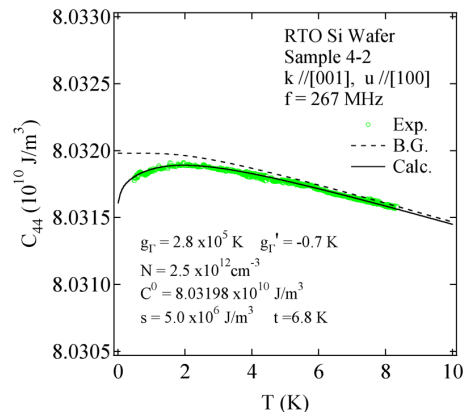


図 4 熱処理温度 1200°C の試料の弾性定数 C_{44} の温度依存性

(3) ボロン添加 FZ 結晶における低温ソフト化の経年依存性を検証した結果を図 5 に示す。全く同じ試料について 2010 年と 2015 年に測定した C_{44} の温度依存性の結果である。いずれも 3 K 以下の低温で顕著なソフト化を示しており、結晶中にほぼ同じ濃度の原子空孔が安定して存在していることを示している。2015 年の結果では、235 MHz と測定周波数が高いため、より高精度でデータが得られており、低温に向かって $1/T$ に比例したキュリー則に従う四極子感受率による計算結果で完全に再現できる。1970 年代以降、人工的に電子線照射を行い $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$ の超高濃度の原子空孔を結晶中に生成させたシリコン試料において ESR 実験が行われた。その結果、実験の初期状態では原子空孔に起因する信号が検出されるが、1 週間単位で原子空孔が対消滅や拡散を経てほとんど消失し、信号が小さくなっていくことから、結晶中で原子空孔は不安定であるといった報告がされ。しかし、本研究から $10^{12-13} \text{ cm}^{-3}$ の希薄濃度の原子空孔は、室温でも極めて安定に結晶中に存在し、経年依存性を示さないことが明らかとなった。この結果は、シリコン点欠陥の物性に関して従来の常識を見直す成果となっており、今後の原子空孔の定量評価にもとづく微小欠陥制御技術の基本的知見として重要性を増すと期待される。

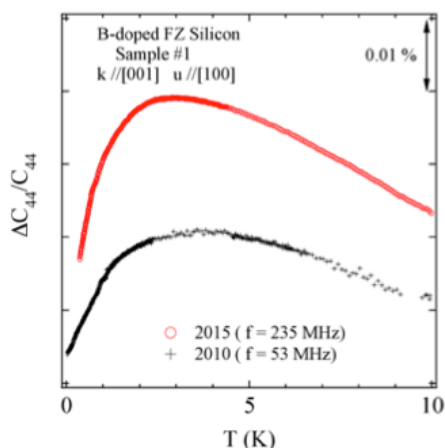


図 5 ボロン添加 FZ 結晶の弾性定数 C_{44} の低温ソフト化の経年依存性

<引用文献>

- ① “Elastic Softening of Surface Acoustic Wave Caused by Vacancy Orbital in Silicon Wafer”, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, R. Takasu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Y.-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034702/1-12 (2014).
- ② “Strong Quadrupole-Strain Interaction of Vacancy Orbital in Boron Doped CZ

Silicon”, K. Okabe, M. Akatsu, S. Baba, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, H. Y.-Kaneta, T. Goto, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 124604/1-8 (2013).

- ③ “Low-Temperature Softening Due to Vacancy Orbital with Γ_8 Quartet Ground State in Boron-Doped Floating Zone Silicon”, S. Baba, M. Akatsu, K. Mitsumoto, S. Komatsu, K. Horie, Y. Nemoto, H. Y.-Kaneta, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084604/1-12 (2013).
- ④ “Quadrupole Effects of Vacancy Orbital in Boron-Doped Silicon”, S. Baba, T. Goto, Y. Nagai, M. Akatsu, H. Watanabe, K. Mitsumoto, T. Ogawa, Y. Nemoto, and H. Y.-Kaneta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094601/1-8 (2011).
- ⑤ “Observation of Low-Temperature Elastic Softening due to Vacancy in Crystalline Silicon”, T. Goto, H. Y.-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, and S. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 044602/1-6 (2006).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① “Neutron scattering study of yttrium iron garnet”, Shin-ichi Shamoto, Tkashi U. Ito, Hiroaki Onishi, Hiroki Yamauchi, Yasuhiro Inamura, Masato Matsuura, Mitsuhiro Akatsu, Katsuaki Kodama, Akiko Nakao, Taketo Moyoshi, Koji Munakata, Takashi Ohhara, Mitsutaka Nakamura, Seiko Ohira-Kawamura, Yuichi Nemoto, Kaoru Shibata, *Phys. Rev. B* **97** 054429/1-9 (2018), 査読有, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.054429>.
- ② “Thermal expansion and magnetostriction of clathrate compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ”, K. Matsumoto, Y. Sekiguchi, O. Iwakami, T. Ono, S. Abe, G. Ano, M. Akatsu, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, H. Kitazawa, *J. Phys.: Conf. Series* **969** 012120/1-6 (2018), 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/969/1/012120>.
- ③ “Critical Slowing Down of Quadrupole and Hexadecapole Orderings in Iron Pnictide Superconductor”, Ryosuke Kurihara, Keisuke Mitsumoto, Mitsuhiro Akatsu, Yuichi Nemoto, Terutaka Goto, Yoshiaki Kobayashi, and Masatoshi Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 064706/1-27 (2017),

査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.86.064706>.

- ④ “Surface acoustic wave diagnosis of vacancy orbital with electric quadrupoles in silicon”, Terutaka Goto, Keisuke Mitsumoto, Mitsuhiro Akatsu, Shotaro Baba, Kazuki Okabe, Rie Takasu, Yuichi Nemoto, Hiroshi Yamada-Kaneta, Yuji Furumura, Hiroyuki Saito, Kazuhiko Kashima, and Yoshihiko Saito, *J. Phys.: Conf. Ser.* **592**, 012150/1-7 (2015), 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/592/1/012150>.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 三本啓輔, 坂井隼人, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「応力印加によるボロン添加シリコン中の原子空孔軌道の四極子-歪み相互作用」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月 22 日-25 日 東京理科大学 野田キャンパス (千葉県野田市).
- ② 金田寛, 根本祐一, 赤津光洋, 三本啓輔, 「急冷凍結したシリコンウェーハ中の高温熱平衡原子空孔の低温超音波法による濃度測定」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日-20 日 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区).
- ③ Yuichi Nemoto, Keisuke Mitsumoto, Mitsuhiro Akatsu, Terutaka Goto *et al.*, “Observation of vacancy orbital in silicon crystals using low-temperature ultrasonic measurements”, 29th International Conference on Defects in Semiconductors (招待講演) (国際学会), 2017 年 7 月 31 日-2017 年 8 月 4 日, Matsue (Japan).
- ④ 坂井隼人, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 「表面弾性波による曲げ応力下でのシリコン原子空孔軌道の四極子-歪み相互作用の研究」, 日本物理学会新潟支部第 46 回例会, 2017 年 12 月 9 日 日本歯科大学新潟生命歯学部 (新潟県新潟市).
- ⑤ 根本祐一, 坂井隼人, 赤津光洋, 三本啓輔, 後藤輝孝, 「弾性定数の低温ソフト化と磁場依存性によるシリコン原子空孔の量子状態解明」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日-24 日 岩手大学 上田キャンパス (岩手県盛岡市).
- ⑥ 坂井隼人, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 「曲げ応力下でのボロン添加シリコンウェーハの原子空孔軌道の研究」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日-24 日 岩手大学 上田キャンパス (岩手県盛岡市).
- ⑦ 三原佳祐, 坂井隼人, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「静水圧下超音波計測によるシリコン原子空孔軌道の研究」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日-2017 年 3 月 20 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府大阪市).
- ⑧ 坂井隼人, 三原佳祐, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「一軸圧下超音波計測による産業用シリコンウェーハの原子空孔軌道の研究」, 日本物理学会新潟支部第 45 回例会, 2016 年 12 月 10 日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).
- ⑨ 三原佳祐, 坂井隼人, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「静水圧下超音波計測によるシリコン原子空孔軌道の研究」, 日本物理学会新潟支部第 45 回例会, 2016 年 12 月 10 日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).
- ⑩ K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, R. Takasu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, “Observation of Vacancy in Crystalline Silicon by Surface Acoustic Wave Measurement”, BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016 (招待講演) (国際学会), 2016 年 3 月 4 日-2016 年 3 月 6 日, Singapore (Singapore).
- ⑪ 三原佳祐, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 後藤輝孝, 「静水圧下超音波計測による原子空孔軌道の研究」, 日本物理学会新潟支部第 44 回例会, 2015 年 12 月 5 日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).
- ⑫ 木村駿生, 岡部和樹, 赤津光洋, 馬場正太郎, 三本啓輔, 根本祐一, 金田 寛, 後藤輝孝, 斎藤広幸, 鹿島一日兒, 斎藤芳彦, 「超音波計測によるボロン添加 CZ シリコンの原子空孔濃度の決定」, 平成 27 年度 日本物理学会新潟支部 第 44 回例会, 2015 年 12 月 5 日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: シリコンウェーハ表層中の原子空孔評価方法及び装置
発明者: 後藤輝孝, 根本祐一, 赤津光洋, 三本啓輔
権利者: 国立大学法人 新潟大学
種類: 特許
番号: PCT: アメリカ, ドイツ国内移行出願, 国際特許出願 No. PCT/JP2014/005580
出願年月日: 2016 年 4 月 21 日 (アメリカ), 2016 年 5 月 9 日 (ドイツ)
国内外の別: 国際 (アメリカ, ドイツ)

○取得状況（計2件）

名称：シリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法，シリコンウェーハの製造方法，および当該製造方法により製造したシリコンウェーハ

発明者：後藤輝隆，金田寛，根本祐一，赤津光洋

権利者：国立大学法人 新潟大学

種類：特許

番号：第10-1678872号

取得年月日：登録日2016年11月17日

国内外の別：国際（韓国）

名称：CZ法によるSi単結晶インゴットの製造方法

発明者：後藤輝隆，根本祐一，金田寛，宝来正隆

権利者：国立大学法人 新潟大学，SUMCO株式会社

種類：特許

番号：European patent No. 1997940, PCT出願番号 PCT/JP2007/054619

取得年月日：登録日2015年08月19日

国内外の別：国際（ドイツ，イギリス，イタリア）

〔その他〕

ホームページ等

新潟大学理学部物理学科電子物性研究室

<http://www.sc.niigata-u.ac.jp/nemoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根本 祐一 (NEMOTO, Yuichi)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：10303174

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

赤津 光洋 (AKATSU, Mitsuhiro)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：10431876

三本 啓輔 (MITSUMOTO, Keisuke)

新潟大学・自然科学系・特任助教

研究者番号：50515567

(4) 研究協力者

金田 寛 (KANETA, Hiroshi)

九州工業大学・特任教授

後藤 輝孝 (GOTO, Terutaka)

新潟大学・自然科学系・フェロー

鹿島 一日兒 (KASHIMA, Kazuhiko)

グローバルウェーハズ・ジャパン(株)・技監