

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月16日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13675

研究課題名(和文)電子線後方散乱法を用いた局所的半導体結晶性分布評価法の開発

研究課題名(英文) Development of Local Semiconductor Crystalline Quality Estimation Method by Electron Back Scatter Diffraction

研究代表者

花房 宏明 (Hanafusa, Hiroaki)

広島大学・先端物質科学研究科・助教

研究者番号：70630763

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)：高い空間分解能を有する走査型電子顕微鏡(SEM)と結晶方位解析に用いられる電子線後方散乱回折法(EBSD)を組み合わせた新しい結晶性分布評価法の開発に挑戦した。解析に用いられる菊池線はブラッグ条件に従うことから菊池線パターンを解析することで半導体結晶内に含まれる欠陥密度を推定することが可能ではないかと考え、理論モデルの構築および、実際にイオン注入により欠陥を導入したサンプルと比較を行い、提案法の実証を行った。その結果、菊池線パターン解析を基にした本提案法が結晶欠陥密度を推定する新たな手法となりうる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SEM-EBSD法は多結晶の半導体や金属に対する結晶方位や結晶粒およびその粒界評価を行いたいという要求により発展してきた技術である。そのことから、本研究で目的とするバルクの半導体結晶の評価には全く視点が向けられてこなかった。本研究で着目した菊池線パターン自体を用いて結晶の均質性等を評価する研究は学術的に新たな研究領域を開拓したと考えられる。また、SEMによる電子線の微細スポット径を用いることで従来の結晶性評価技術では困難な領域の結晶性評価が可能であることを示した。すなわち提案法による評価により更なる学術的発見が期待でき、更なる結晶性品質の向上につながる新しい展開を生み出すと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop a new estimation method for crystalline distribution with combination of scanning electron microscope and electron-back scatter diffraction method. We considered that defect density estimation in semiconductor by analysis of a kikuchi-pattern that obtained by SEM-EBSD observation. A theoretical model development and comparison of simulation model and ion-implanted reference sample were carried out. As the result, our proposed method based on Kikuchi pattern analysis effective to evaluate the crystalline quality in a very small area.

研究分野：半導体工学

キーワード：結晶分布評価 電子線後方散乱 菊池線 結晶欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 電子デバイスの微細化やワイドバンドギャップ半導体の研究が進んでいる。そのなかで電子デバイス寸法である数十ナノメートル領域における結晶性分布評価に関し、適した評価方法がない。

透過型電子顕微鏡は原子スケールでの評価や結晶欠陥の観察や結晶方位の決定には優れているが面内分布評価は手間のかかる加工を繰り返さなければならず不得手であると言える。

一方、X線回折やラマン分光法は回折強度やラマンシフトピークのスペクトルを解析することで結晶性を評価することが可能である。しかし、ビーム径がマイクロメートルオーダーまでにかすることが出来ず、空間分解能が低い。この制限から電子デバイス構造上重要な数十ナノメートル領域の分布評価は極めて困難であると言える。

また、ソース・ドレインならびにチャンネルといった不純物を導入した領域はイオン注入後に結晶欠陥が多く含まれ、不純物活性化熱処理後の結晶回復評価が重要である。しかし、ワイドバンドギャップ半導体はその大きいエネルギーバンドギャップに起因し、光の吸収が極めて少なく、光の進入長が大きく、得られたスペクトルから基板表面近傍の情報が埋もれ、浅い不純物注入領域の再結晶化評価を困難にする。<sup>[1]</sup>

(2) 高い空間分解能(数 nm)を持つ走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) と電子線後方散乱回折 (EBSD: electron back-scattering diffraction) 法を組み合わせた SEM-EBSD 法は SEM 試料室内で 70°前後に傾斜した試料に電子線を照射することで得られる電子線後方散乱回折により生じる菊池線パターンを蛍光スクリーンに投影し、CCD カメラ等で取り込むことで、その照射領域の結晶方位解析を行う手法である。SEM 像と併せることで形状とその測定点における局所的な結晶情報を得ることが可能である。

従来は鉱物などの結晶粒などの解析研究に用いられてきた。<sup>[2]</sup> 近年、SEM や CCD カメラおよび計算機の性能向上に伴い解析時間が大幅に短縮され、金属や半導体における微小領域の結晶粒の方位解析や粒界の特定、およびそれらの分布評価が使われるようになってきた。上記したように、SEM の空間分解能は数 nm 程度であり、電子線の進入長に伴う菊池線を構成する深さ方向の結晶情報は 50nm 程度から得られたものとなる。<sup>[3-4]</sup>

(3) SEM-EBSD 法の通常的使用方法は菊池線パターンの取り込みと Hough 変換により菊池線パターンの発生す面方位の関係性を解析することで結晶方位を決定する。しかし、X線回折と同様に菊池線も Bragg 反射を満たす電子線の回折で生じることからそのパターンのコントラストには結晶配列の均一性を内包する情報が含まれると考えられる。すなわち菊池線自体を評価することで X線と同様に結晶性評価が可能であると着想し研究を始めた。本研究を実施するに先立ち、リン(P)をイオン注入したシリコン(Si)に対し、不純物原子を結晶格子の位置に再配置する活性化アニールを行ったサンプルを用意し、ラマン分光法とシート抵抗および SEM-EBSD 法によって得られた菊池線パターンの明瞭性 (IQ 値: image quality value) を用いて結晶回復の度合いを評価した。<sup>[5,6]</sup> その結果、電子線照射領域である  $\phi 10\text{nm}$  程度の領域で図 1 に示すようにラマン分光法を用いた評価では相関が得られていない電気特性的変化に IQ 値が強く相関するという結果が得られた。シート抵抗の低下は結晶回復に起因すると考えられ、IQ 値は結晶の均一性評価が可能であると考えられる。この成果は微小領域における結晶の均一性評価に繋がる極めて重要な研究成果であると言える。

## 2. 研究の目的

(1) 高い空間分解能をもつ SEM-EBSD 法を用いて菊池線パターンの取得・解析とその分布を評価することで、微小な範囲で結晶欠陥を捉えつつ広範囲の分布評価が期待できる。さらに菊池線パターンが Bragg 反射により生じることから解析により数値的に評価可能であることが期待される。しかし、菊池線パターンと結晶欠陥の相関の理解は不十分である。

(2) 従い、本研究では菊池線パターンの回折強度と試料に含まれる結晶欠陥密度の相関の理論的に解明することを目的とする。

(3) これらの研究を通じて SEM-EBSD システムを用いて見出した微小領域の結晶評価手法となりうる技術を確認し、提案法の物理と定量性ある結晶性分布評価技術の実証を通じ、光学的評価手法と透過型電子顕微鏡の極微細領域測定手法を補完する挑戦的な新しい評価手法確立を目標とした。

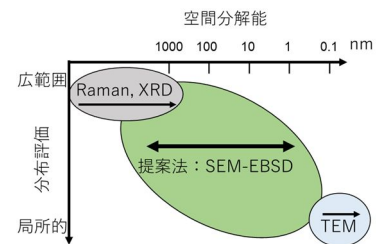


図 1 SEM-EBSD 法と他の手法の空間分解能と分布評価のイメージ

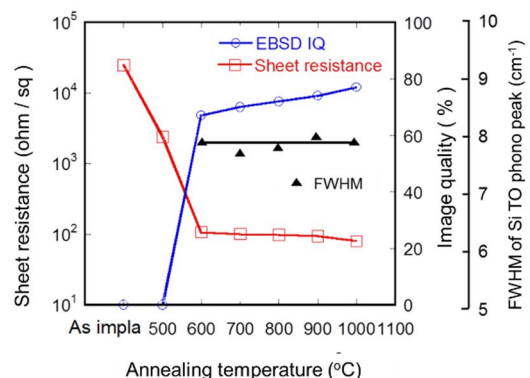


図 2 活性化アニール温度に依存したシート抵抗の変化に対する IQ 値とラマン分光法により得られたピーク半値幅の変化

### 3. 研究の方法

電子線後方散乱法を用いた局所的半導体結晶性分布評価法の開発を達成するため、(1)菊池線パターンと結晶性に関する理論モデルの構築、(2)結晶性制御されたサンプルの作製とモデルとの比較により提案評価法実証研究を基軸に研究を推進した。

#### (1) 菊池線パターンと結晶性に関する理論的な原理の検証

菊池線パターンは回折現象であることから、結晶構造と基板と電子線スクリーンの相対位置、入射電子の波長、また、動力学的効果により菊池線パターンの回折コントラスト・強度は結晶構造因子に相関する。このことから得られるパターンが理論的に予測可能であると考えられる<sup>[2]</sup>。また、電子線は加速電圧によりその波長が大きく変わり、SEMの加速電圧条件で一般的な30keVにおいて0.007nmである。従って本研究目標とする極微細な変化に対して感度を持つことが十分に期待できる。本研究項目では菊池線パターンのコントラストと試料の結晶欠陥の相関を理論的に解明するために、これらの関係性についてモデル化を行い、まず、結晶の均一性や不純物注入がもたらす結晶欠陥と菊池線パターンの関係性を得ることを目的に菊池線パターン生成シミュレーターの構築を行った。

モデルでは回折強度と結晶欠陥の関係性の導入を検討した。回折強度はX線回折の強度と同様、構造因子とラウエ関数の積で定式化した。この2つの要因のうち、ラウエ関数に結晶配列の規則性や結晶子の大きさに関する情報が含まれていることから、ラウエ関数に結晶欠陥を導入することが可能である。ここで新たに結晶子の大きさと結晶欠陥密度の関係は反比例となることが提案されており、このモデルを菊池線パターン強度のモデル式に導入した。これを利用して、欠陥密度の増大による結晶子の大きさの減少、それに起因するラウエ関数のピーク値(回折強度)の変化をモデル化し、結晶欠陥と菊池線パターンのモデルを構築した。

#### (2) 結晶性制御されたサンプルの作製とモデルとの比較

菊池線パターンの解析を基にした結晶性評価技術の実証のため、(1)で作製した結晶欠陥と菊池線パターンの相関モデルの条件を模擬した実際のサンプルを作成し、比較することで提案法の検証を行った。実サンプルはSi基板にPイオン注入することで欠陥を導入し、結晶欠陥を模擬したサンプルを作製した。ドーズ量は完全アモルファス化が生じる臨界点を含む $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$  [cm<sup>-2</sup>]の範囲で条件を振った。このサンプルをSEM-EBSD法により菊池線パターンを取得し、それらのパターンを解析した。理論モデルと実験から得られたデータを用いて提案法の検証を行った。イオン注入により導入される欠陥はSRIM(The Stopping and Range of Ions in Matter)により見積もり、イオン注入により生じた欠陥として作製した理論モデルへ導入した。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶欠陥を導入した菊池線の形成モデルの構築

電子線の回折方向や結晶面の逆格子ベクトルの向き、及び検出器上の逆格子点と菊池線の位置関係から結晶欠陥を導入した菊池線の形成モデルを小暮、寺田らの報告を基に構築した。<sup>[2, 5]</sup>

この形成モデルに、結晶欠陥と回折強度の相関を導入することを考える。X線回折スペクトルにおける回折強度と同様に、結晶構造因子とラウエ関数の積で定式化した。

$$I_G = |F_C|^2 \cdot |L_{aue}|^2 \quad (1)$$

この強度には結晶配列の規則性の情報が含まれていることから、ラウエ関数に欠陥モデルを導入できると考えた。<sup>[7]</sup> また、X線の回折強度の変化は結晶サイズに関係している<sup>[8]</sup>ため、ラウエ関数を結晶サイズがピーク値となるガウス関数で模擬した。

$$L_{aue} = l \exp\left(-\pi^2 l^2 \left(\left|\frac{\vec{r}}{K}\right| - \frac{1}{2d_{hkl}}\right)^2\right) \quad (2)$$

なお、(2)式は散乱ベクトル $\vec{r}$ が結晶面(hkl)に垂直であることを仮定している。更に、試料の欠陥密度と結晶サイズとの関係について考察されており、そのモデルは次式となる。

$$l = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \quad (3)$$

$N_p$ は結晶面(hkl)に含まれる欠陥密度[cm<sup>-2</sup>]であり、これは試料中の体積欠陥密度 $N_v$ [cm<sup>-3</sup>]と

$$N_p = N_v \cdot d_{hkl} \quad (4)$$

の関係がある。 $d_{hkl}$ は面間隔である。

これらの関係を菊池線パターンの回折強度の式に導入した。Si基板試料に含まれる欠陥密度 $N_v$ がそれぞれ、 $5.0 \times 10^{21}$ ,  $1.0 \times 10^{22}$ ,  $3.0 \times 10^{22}$  [cm<sup>-3</sup>]とした場合に得られたシミュレーション結

果である菊池線パターンを図3に示す。各菊池バンドの明暗は強度の最大値が1となるように規格化して表している。導入した欠陥量が增大することで各菊池線バンドのコントラストとその明るさが低下していることが観測された。また、欠陥密度の増大に伴い高い次数の結晶面からの菊池バンドが消滅する現象が観測された。これは、結晶構造因子により高い次数の結晶面の回折強度は比較的弱いことに起因し、欠陥密度が増大するにつれ回折強度が弱まることによる。この結果を利用することで、相対的な菊池線バンド強度比や観測されるバンドの数から試料の欠陥密度を推定する手法に繋がる可能性が示唆される。

### (2)結晶性制御されたサンプルの作製とモデルとの比較

提案した結晶欠陥と菊池線パターンの明暗の相関モデルを検証するために、実際にイオン注入を用いて試料に欠陥を導入したサンプルと比較を行った。図4に実際のサンプルの測定結果と同程度の欠陥導入条件のシミュレーション結果を示す。欠陥密度の増大に伴い、菊池線パターンの回折強度が弱まり、コントラストが低下していることがシミュレーション、実測ともに示された。よって、菊池線パターンのコントラストと結晶欠陥には相関があることが示された。また、図5に各結晶面のバンドの回折強度に対する導入された欠陥密度依存を示す。欠陥密度の増大に伴い菊池線パターンの強度低下、および結晶面に対応した菊池線バンドが順に消失していくことがシミュレーションとイオン注入したサンプルの測定結果からも同様に観測され、欠陥密度の変化に対する菊池線パターンの変化とシミュレーションが良く相関していることがわかる。以上のことから、走査型電子顕微鏡が有する電子線の微細スポット径を用いて従来の結晶性評価技術では困難な領域の結晶性評価が可能であることを示し、菊池線パターン解析を基にした本提案法が結晶欠陥密度を推定する手法となりうる可能性を示唆した。

### (3)まとめ

高い空間分解能を有するSEM-EBSD法はマイクロからナノメートルオーダーの高い空間分解能を有しつつ広範囲の面内結晶性分布の情報が得られる。解析に用いられる菊池線はBragg条件に従うことから菊池線パターンを解析することで半導体結晶内に含まれる欠陥密度を推定することが可能ではないかと考え、理論モデルの構築および実際に欠陥を導入したサンプルと比較を行い、提案法の検証を行った。

菊池線パターンの発生原理に基づいた基本モデルに欠陥密度の増大に伴う、菊池線パターンの回折強度変化モデルを導入した。その結果、回折強度を決める要因の一つであるラウエ関数に欠陥密度と結晶子の関係を導入しシミュレーターを構築した。結晶欠陥と菊池線パターンの明暗の相関モデルを検証するために、実際に試料に欠陥を導入し、結晶欠陥による菊池線パターンの明るさの変化を調査したところ、欠陥密度の変化に対する菊池線パターンの変化とシミュレーションが良く相関する結果を得た。以上のことから、菊池線パターン解析を基にした萌芽的な本提案法が微小領域における結晶性を評価する新たな手法となりうる可能性を示唆した。

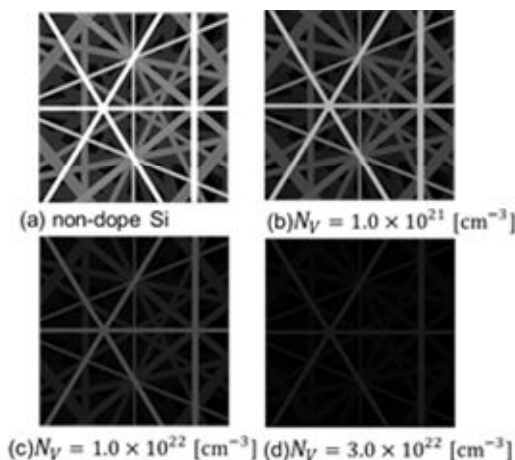


図3 イオン注入ドーズ量を変化させ、欠陥量導入量 $N_V$ を変化させた時の菊池線パターンのシミュレーション結果

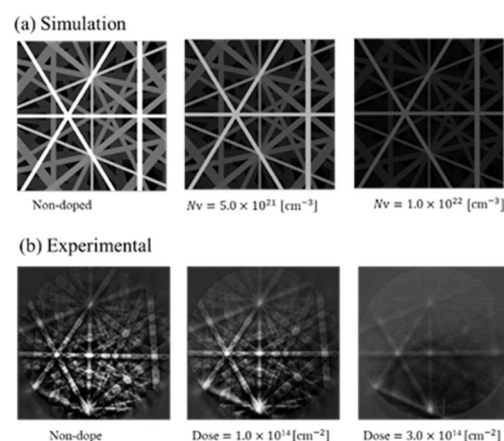


図4 シミュレーション結果と実際のサンプルから得られた菊池線パターン

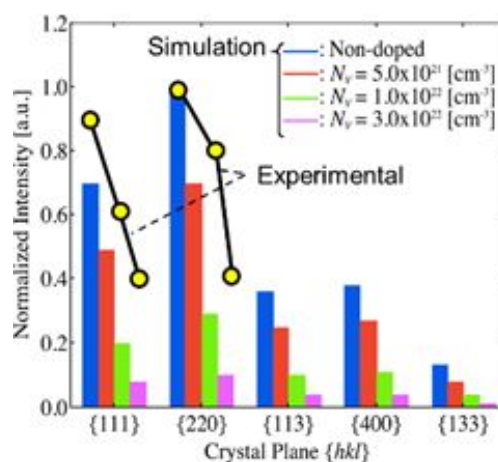


図5 各回折面から得られる規格化した菊池線パターンの強度と実際の測定結果結果から解析した菊池線パターン強度

< 引用文献 >

- [1] Shin-Ichi Nakashima, Hazime Okumura, Taketsugu Yamamoto, and Ryosuke Shimidzu, "Deep-Ultraviolet Raman Microspectroscopy: Characterization of Wide-Gap Semiconductors," Appl. Spect, 58, 224 (2004).
- [2] 小暮敏博, "菊池パターンの解析支援プログラム", 日本結晶学会誌 45, 391-395(2003).
- [3] 三宅 静雄: 「実験物理学講座 21 電子回折・電子分光」, 共立出版(1991).
- [4] 寺田大将(2008), 「菊池線解析について」大阪大学工学研究科.
- [5] Hiroaki Hanafusa, Keisuke Maruyama, Shohei Hayashi, and Seiichiro Higashi, "Estimation of Phosphorus-implanted 4H-SiC Layer Recrystallization by EBSD Pattern Analysis," Mat. Sci. Forum, 821, pp. 391-394 (2015).
- [6] Hiroaki Hanafusa, Keisuke Maruyama, Ryosuke Ishimaru, Seiichiro Higashi, "High Efficiency Activation of Phosphorus Atoms in 4H-SiC by Atmospheric Pressure Thermal Plasma Jet Annealing," Material Science Forum 858, 535-538 (2016).
- [7] Masaki Hada, Kunio Okimura, and Jiro Matsuo, "Characterization of structural dynamics of VO<sub>2</sub> thin film on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using in-air time-resolved x-ray diffraction," Physics Review B 82, 153401 (2010).
- [8] I. H. Hall and R. Somashekar, "The determination of crystal size and disorder from the X-ray diffraction photograph of polymer fibres. 2. Modelling intensity profiles," Journal of Applied Crystallography 24, 1051-1059 (1991).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 花房 宏明、沖 昂志、東 清一郎、"菊池線パターン解析による Si 結晶内の欠陥量評価法の開発", 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, [11a-M121-3] (2019.3.9-3.12, 東京工業大学 大岡山キャンパス) .
2. 沖 昂志、花房 宏明、東 清一郎、"菊池線パターン解析による結晶欠陥評価の研究", 薄膜材料デバイス研究会 第 14 回研究集会、20p-P03 (pp. 62-64) (2017.10.20-10.21、龍谷大学 響都ホール校友会館) .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。