

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22043

研究課題名（和文）ハイパーラマン散乱による貫通転位の深部イメージング

研究課題名（英文）Imaging of threading dislocations by hyper-Raman scattering

研究代表者

谷川 智之（Tanikawa, Tomoyuki）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90633537

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：多光子励起過程を利用したGaN結晶の貫通転位の非破壊解析について検討し、以下の成果を得た。多光子励起フォトルミネッセンス法を用いて貫通転位に対応する暗線の性質を調べたところ、暗線の伝搬方向やコントラストに特徴があることが分かり、これらを指標として5種類に分類・識別できることが分かった。ラマン分光測定によりこれらの識別の妥当性を明らかにした。ハイパーラマン散乱の選択則からE1モードを検出できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶欠陥の非破壊評価手法は次世代半導体の高品質化の開発だけでなく、デバイスの信頼性評価においても重要な役割を持つ。多光子励起過程を用いた結晶評価技術は、試料を加工することなく内部の欠陥を評価できることから、評価後の試料をデバイスプロセス等に利用することができ、スループットの向上や解析に係る時間の短縮につながる技術である。本研究で得られた成果を基に非破壊で結晶欠陥の識別や分類ができることで、キラー欠陥の特定につながることを期待している。

研究成果の概要（英文）：Analysis of crystalline defects via nonlinear excitation process has been studied. First, identification of Burgers vector of threading dislocations in GaN using via multiphoton-excitation photoluminescence measurement was studied. Threading dislocations were observed as dark lines. They are classified by five according to their propagation habit and contrast. Next, edge component of threading dislocations were characterized using Raman spectroscopy. Peak wavenumber of E2-high mode was influenced by strain field by edge component of dislocations. Therefore threading edge and mixed dislocations were visualized by both multiphoton excitation photoluminescence and E2-high Raman mapping. Threading screw dislocations were only visualized by multiphoton excitation photoluminescence. Comparative study between multiphoton excitation photoluminescence and Raman spectroscopy could identify the type of dislocations.

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体 多光子顕微鏡 転位 ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

GaN や SiC などの次世代半導体材料は、1 kV 以上の高電圧下で Si を凌駕する高い電力変換効率を実現する材料として期待されている。応用範囲は幅広く、電気自動車のインバータやパワーアシストスーツ、高電力伝送システムなどに渡る。しかし、次世代半導体材料には結晶欠陥が多く含まれ、デバイス動作特性を悪化させる。全ての結晶欠陥を排除する技術は現時点で存在せず、非常に難しい。ただし、全ての結晶欠陥が悪影響を与えるのではなく、特性の結晶欠陥が動作特性に影響を及ぼすことが分かってきている。よって、デバイスを脅かす結晶欠陥の種類や密度を特定することができれば、デバイスの実用化への道筋を示すことができる。

これまでに、多光子励起フォトルミネッセンス法を用いた貫通転位の非破壊観察を実証してきた¹⁾。この手法では、貫通転位が非輻射再結合中心として働く性質を利用し、多光子励起過程を経て試料から放出されるルミネッセンス光の三次元分布を取得することで、貫通転位を暗線として観察できる。しかし、原理的に観察像には転位のバーガスベクトルの情報は含まれず、転位種の識別は難しい。転位種を識別するには、バーガスベクトルの向きや大きさによって影響を受ける周囲の歪場を計測するのが望ましい。具体的には、透過電子顕微鏡観察、X線トポグラフィ、ラマン分光法などが挙げられる。これらのうち、ラマン分光は多光子励起フォトルミネッセンスと同様に光をプローブ源とした観察手法であり、併用することができる。多光子励起フォトルミネッセンス法を用いて貫通転位の三次元位置を特定し、周囲の歪場をラマン分光法で検出すれば、転位種を特定できる。

2. 研究の目的

本研究では、次世代半導体の結晶欠陥の非破壊観察に向けて、多光子励起過程を利用した多光子励起フォトルミネッセンスやハイパーラマン散乱による貫通転位の転位種の特定を目的とする。目的達成のため、多光子励起フォトルミネッセンス法を用いた転位観察と統計的分類、ラマン分光法による刃状転位成分の特定、ハイパーラマン散乱により検出可能な振動モードについて検証する。

3. 研究の方法

図1に光学測定系を示す。多光子励起フォトルミネッセンス測定では、フェムト秒レーザーが励起光源として用いられる。しかし、パルス時間幅が狭いほど波長線幅が広がるため、わずかなラマンシフトを検出するラマン分光測定にはフェムト秒レーザーは適していない。そこで、フェムト秒レーザーを分波し回折格子を通して狭波長幅の光とし、ラマン分光測定のプローブ源として用いる。多光子励起フォトルミネッセンス法では試料から放出されたルミネッセンス光を光電子増倍管で検出する。ラマン分光測定ではラマン散乱光を分光器を通して CCD 検出器を通して検出する。レーザーはフォトテック社製の FLINT (波長 1030 nm、パルス幅 120 fs) を用い、ニコン社製多光子レーザー顕微鏡 A1RMP にレーザー光を導入した。試料はハライド気相成長法で作製した n 型 GaN 自立基板を用いた。また、ラマン分光測定はナノフoton社製 RAMANtouch を用いた。

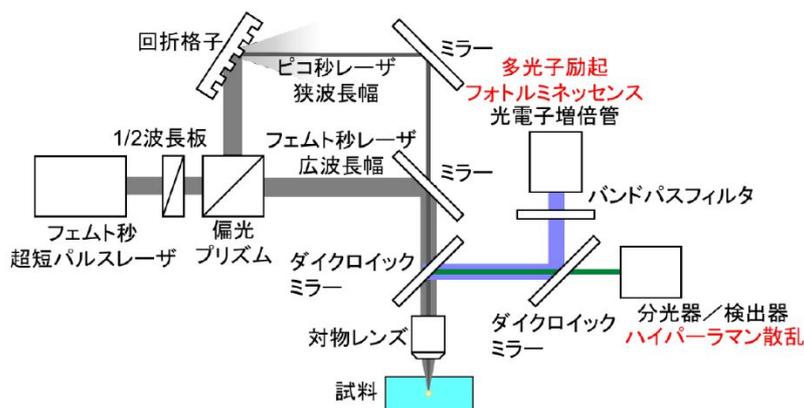


図1 光学測定系の模式図

4. 研究成果

(1) エッチピット法と多光子励起フォトルミネッセンス法による転位種の識別

まず、エッチピット法と多光子励起フォトルミネッセンス法を併用して転位種の識別を試みた。試料を 440 の KOH と NaOH の混合融液に 15 分間浸し、表面にエッチピットを形成した。エッチピットのサイズは、バーガスベクトル b の大きさによって序列が決まることから、サイズを計測することで転位種を識別することができる。光学顕微鏡を用いてピットを観察し、サイズにより転位は 4 種類に分類された。また、中サイズのピットは中央に明るいコントラストを持つものと持たないものがあった。転位種によって、ピットの大きさだけでなく形状も異なり、混

合転位は逆六角錐状となり螺旋転位は台形形状となる報告がある。つまり、同じサイズのピットでも形状から異なる転位種に分類される。以上から、エッチピット法により貫通転位は5種類に分類され、バーガスベクトルの序列やピット形状の報告例に基づき、小(S)ピットを $b = 1a$ の刃状転位、中ピット(M1およびM2)をそれぞれ $b = 1a + 1c$ の混合転位および $b = 1c$ の螺旋転位と特定した。さらに大きなピット(L, XL)は、 $b = na + mc$ や $b = mc$ などのより大きなバーガスベクトル成分をもつ転位と予想される。

次に、多光子励起フォトルミネッセンス法を用いて貫通転位を観察し、エッチピット法で分類された5種類との対応を調べた。ピットと暗線の対応を調べるために、エッチピットを形成した試料を用いて測定を行った。ピットの直下に励起光の焦点を合わせると、ピットで励起光が散乱されることでフォトルミネッセンス光も相対的に弱くなり、観察像において影のようなコントラストを示すが、ピットサイズに相当する深さより下の領域ではこのような光散乱の効果はほとんど無視することができた。そこで、表面から40 μm 程度深部までの領域の多光子励起フォトルミネッセンス像を取得し、暗線の性質を調べた。その結果、暗線の伝搬特性やコントラストから貫通転位を分類することができた。M1ピットで終端される混合転位は c 軸から 10° 程度傾斜して伝搬する性質があることが分かった。これはバーガスベクトルが $b = 1a + 1c$ の傾斜した成分を持つことから、貫通転位が傾斜して伝搬することで弾性エネルギーが最小となることに起因する。また、M2ピットで終端される螺旋転位はコントラストが濃いことが分かった。螺旋転位は他の転位と比べ非輻射再結合中心としての性質が強いことが報告されており、この性質が反映されたものと思われる。Lピットで終端される貫通転位は、隣接する貫通転位とバンドルして伝搬することが分かった。また、XLピットで終端される貫通転位は最も c 軸と平行に伝搬することが分かった。これらの転位種の特定には至っていないが、Lピットで終端される貫通転位は $b = na + mc$ などの複雑なバーガスベクトルを有する貫通転位、XLピットで終端される貫通転位はナノパイプ等に変換されやすい $b = mc$ などの転位と予想している。得られた結果を表1にまとめている。これらの結果から、多光子励起フォトルミネッセンス法を用いて転位種を識別、分類できることが明らかとなった。

表1 ピットサイズと暗線の特徴から予想されるバーガスベクトル

ピットサイズ	S	M1	M2	L	XL
多光子励起PL像 (表面)					
多光子励起PL像 (断面)					
転位の伝搬特性	c 軸からわずかに傾斜	c 軸から傾斜($>4^\circ$)	c 軸からわずかに傾斜	バンドル	c 軸と平行
コントラスト差	小	小	大	小	小
バーガスベクトル b (予想)	$1a$	$1c+1a$	$1c$	$1c+2a$ etc	$2c$ etc

(2) 多光子励起フォトルミネッセンス法とラマン分光法による転位種の識別

次に、多光子励起フォトルミネッセンス法により貫通転位の位置を特定し、ラマン分光法を用いて転位種の特定を試みた。ラマン分光法では、転位種の刃状成分を識別することができる。はじめに、多光子励起フォトルミネッセンス法を用いて表面近傍の転位の位置を特定し、表1に基づく分類により $b = 1a$, $1a + 1c$, $1c$ の転位を特定した。次に、同じ位置においてラマン分光測定を行ったところ、 567 cm^{-1} 付近に E_2^H 振動モードに対応したラマン散乱光が得られ、 750 cm^{-1} 付近に $A_1 L_0$ フォノン-プラズモン結合モードに対応したラマン散乱光が得られた。これらのうち、 E_2^H 振動モードのピーク位置は歪によってシフトする。貫通転位近傍では格子すべりに起因した歪が発生することから、 E_2^H ピークシフトマップを取得することで転位に起因した歪場を検出することができる。ここで、螺旋転位に起因する歪場は E_2^H ピークシフトには寄与しないことから、刃状成分を持つ $b = 1a$, $1a + 1c$ の転位を特定することができる。また、 $b = 1c$ の螺旋転位は多光子励起フォトルミネッセンス像では暗点として観察されることから、多光子励起フォトルミネッセンス法とラマン分光法を併用することでこれらすべての転位を検出でき、転位種を特定できる。結果を表2に示す。刃状転位と混合転位は $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ 付近程度のラマンシフトが観測され、螺旋転位には歪場は検出されなかった。この結果は、多光子励起フォトルミネッセンス法による分類の妥当性を示すとともに、多光子励起フォトルミネッセンス法とラマン分光法を併用することで高速で転位種の識別が可能であることを示唆している。

表2 E₂^Hピークのシフトマップとシミュレーション像

転位種 (バーガースベクトル)	刃状転位 b = 1a	混合転位 b = 1a + 1c	螺旋転位 b = 1c
E ₂ ^H ピーク シフトマップ			
シミュレーション結果と バーガースベクトルの向き			
刃状成分 (b = 1a)	あり	あり	なし

(3) ハイパーラマン散乱による振動モードの検出

ハイパーラマン散乱では、通常のラマン散乱とは選択則が異なることから、ハイパーラマン散乱で検出可能な振動モードを明らかにする必要がある。ハイパーラマン散乱におけるラマンテンソルと多光子励起フォトルミネッセンス法と同様の $z(x, x)\bar{z} + z(x, y)\bar{z}$ の後方散乱配置における選択則を表3に示す。ハイパーラマン散乱ではA₁モードやE₂モードは禁制であり検出できないことが分かる。一方、B₁モードやB₂モード、E₁モードや許容であり検出可能であることが分かる。E₁モードは558.8 cm⁻¹程度の波数を有し、ラマン散乱と同様の波数分解能を持つ光学系で検出できる。今後、歪の大きさとE₁モードのシフト量との関係を明らかにすることで、多光子励起過程を用いた転位と歪場の同時検出が可能となる。

表3 ハイパーラマン散乱におけるラマン選択則

C _{6v}	A ₁	B ₁	B ₂	E ₁ (x)	E ₁ (y)	E ₂
R	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ b & b & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} c & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -d & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3e & e & f \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ e & 3e & f \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -g & g & 0 \end{bmatrix}^*$
$z(x, x)\bar{z} + z(x, y)\bar{z}$	禁制	許容	許容	許容	許容	禁制

< 引用文献 >

- 1) T. Tanikawa *et al.*, Appl. Phys. Express 11, 031004 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujimoto Satoru, Itakura Hideyuki, Tanikawa Tomoyuki, Okada Narihito, Tadatomo Kazuyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Growth of GaN and improvement of lattice curvature using symmetric hexagonal SiO ₂ patterns in HVPE growth	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SC1049 ~ SC1049
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab1125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukakoshi Mayuko, Tanikawa Tomoyuki, Yamada Takumi, Imanishi Masayuki, Mori Yusuke, Uemukai Masahiro, Katayama Ryuji	4. 巻 14
2. 論文標題 Identification of Burgers vectors of threading dislocations in freestanding GaN substrates via multiphoton-excitation photoluminescence mapping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 055504 ~ 055504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abf31b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 塚越真悠子、谷川智之、上向井正裕、片山竜二
2. 発表標題 多光子励起フォトルミネッセンス法によるHVPE-GaN結晶中貫通転位の観察と分類
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷川智之、大西一生、加納聖也、向井孝志、松岡隆志
2. 発表標題 Three-dimensional imaging of threading dislocations in GaN crystals using two-photon excitation photoluminescence
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷川智之, 松岡隆志
2. 発表標題 多光子顕微鏡によるGaN結晶中の転位伝搬評価
3. 学会等名 第145委員会, 第161委員会 合同研究会 「窒化物半導体における欠陥低減技術の進展と評価技術の最前線」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Tsukakoshi, T. Tanikawa, M. Uemukai, R. Katayama
2. 発表標題 Correlation between etch pit size and threading dislocation propagation habit in GaN substrate observed by multiphoton-excitation photoluminescence
3. 学会等名 8th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Application (LEDIA2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Tanikawa, M. Uemukai, R. Katayama
2. 発表標題 Nondestructive defect characterization of widegap semiconductors using multiphotonexcitation photoluminescence
3. 学会等名 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tanikawa, T. Matsuoka
2. 発表標題 Multiphoton-Excitation Photoluminescence: Novel Nondestructive Deffect Characterization Technology
3. 学会等名 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) and the 19th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tanikawa, M. Tsukakoshi, M. Uemukai, R. Katayama
2. 発表標題 Nondestructive characterization of GaN by multiphoton-excitation photoluminescence mapping
3. 学会等名 SPIE Photonics West: Conference 11686 -Gallium Nitride Materials and Devices XVI- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Kiguchi, Y. Kodama, Y. Hayasaka, T. Tanikawa, and T. J. Konno
2. 発表標題 Core structure of threading dislocations in GaN
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tsukakoshi, T. Tanikawa, M. Uemukai, R. Katayama
2. 発表標題 Classification of threading dislocations in HVPE-grown n-type GaN substrates by multiphoton-excitation photoluminescence imaging
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷川智之、足立真理子、寺田陸斗、塚越真悠子、上向井正裕、片山竜二
2. 発表標題 GaN結晶中の貫通転位の非破壊分類に向けた多光子励起PLマッピング像とラマンマッピング像の相関解析
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tsukakoshi, T. Tanikawa, M. Uemukai, and R. Katayama
2. 発表標題 Comparative study of dislocation classification in HVPE-grown GaN by etch pit method and multiphoton-excitation photoluminescence imaging
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚越真悠子、谷川智之、上向井正裕、片山竜二
2. 発表標題 多光子励起フォトルミネッセンス法によるHVPE-GaN結晶の貫通転位の観察と分類 (2)
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚越真悠子、谷川智之、上向井正裕、片山竜二
2. 発表標題 多光子励起フォトルミネッセンス測定における 集光スポットサイズを考慮した GaN結晶中の貫通転位の判別
3. 学会等名 日本結晶成長学会ナノエピ分科会「第12回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会」
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tomoyuki Tanikawa	4. 発行年 2020年
2. 出版社 AIP Publishing	5. 総ページ数 22
3. 書名 Multiphoton Microscopy	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------