

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26247059

研究課題名(和文) 表面超音波によるシリコンウェーハ表層の原子空孔の研究

研究課題名(英文) Surface acoustic wave investigation of vacancy orbital in silicon wafer

研究代表者

後藤 輝孝 (GOTO, Terutaka)

新潟大学・自然科学系・フェロー

研究者番号：60134053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：超音波によるシリコンウェーハ中の原子空孔の研究は、基礎物性と技術応用の両面から重要である。原子空孔に束縛された電子軌道は周囲に大きく広がった軌道半径を持っており、大きな四極子-歪み相互作用を示す。100億個のSi原子に1個の希少濃度で存在する原子空孔を、弾性定数の顕著なソフト化により観測できる。本研究では、ウェーハ表面を伝搬するレイリー波を励起するために、表面弾性波素子を用いた。レイリー波の弾性定数のソフト化と磁場依存性を観測し、原子空孔軌道とレイリー波との相互作用を確立し、四極子感受率によるソフト化の解析を行った。今後は、シリコンウェーハの原子空孔評価の新しい半導体技術として発展させる。

研究成果の概要(英文)：Ultrasonic investigation on the vacancy in silicon wafers currently used in semiconductor device fabrications is an important issue for both solid-state physics and technological applications. The electron orbital bounded around the vacancy exhibiting largely extended radius possesses the strong quadrupole-strain interaction. This provides us the sizable softening in the elastic constants caused by the vacancies existing in extremely small concentration of a vacancy per  $10^{10}$  Si atoms. In the present research, we have employed the surface acoustic wave (SAW) device to generate the Rayleigh wave propagating on the surface of the silicon wafer. We have observed the softening of the Rayleigh wave and its magnetic field dependence. We have found the interaction Hamiltonian for the vacancy orbital and the Rayleigh wave and analyzed the softening by the quadrupole susceptibility. We will develop the vacancy evaluation as a new semiconductor technology in near future.

研究分野：超音波物理

キーワード：物性実験 半導体物性 格子欠陥 強相関電子系

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶の固さを表す弾性定数は、温度の低下に伴って増大するのが通常である。ところが、結晶中に電気四極子をもつ電子やイオンの量子状態が存在すると、弾性定数の低温での減少(ソフト化)が観測される。我々は超音波により弾性定数の低温ソフト化を計測することで、電気四極子を観測できることに着目し、希土類化合物での四極子秩序と揺らぎ、カゴ状化合物の超音波分散とラットリング、鉄ヒ素高温超伝導体における弾性定数  $C_{66}$  の巨大ソフト化の観測と電気四極子の構造相転移および超伝導への寄与を示すなど、世界トップの超音波物理を推進してきた。特に、2006年には半導体物理の半世紀の難問であったシリコン結晶の原子空孔の観測に世界で初めて成功し、これまで、まったく未知の領域であった原子空孔軌道の物性研究の扉を切り開いた(引用文献 - )。

(2) 1980代当初には米国において、電子線や中性子線の照射により、人工的に  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度の原子空孔を発生させたシリコン結晶を用いた ESR 実験が行われた。そこでは、原子空孔周りの結晶格子が歪んでおり、原子空孔軌道の基底状態の縮退は解けていると結論づけられていた。これは、高濃度に存在する原子空孔軌道間に働く歪み場を介した相互作用により、局所的に自発歪みが発生しているためであり、磁性体の希釈系でのスピングラスと類似している。しかし、実際に半導体産業でのデバイス製造に用いられているシリコンウェーハでの原子空孔濃度は、 $10^{12}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  という 100 億個の Si 原子に 1 個の極限的な希薄さであり、電子線などを照射し桁違いに高い原子空孔濃度を人工的に作り出した、いわば“グラス”的なシリコン試料とは完全に区分できる。これまでは、Si 原子 1 個が結晶格子から抜けた原子空孔の観測法が存在しなかったため、原子空孔を評価し制御する技術の発展が遅れていた。それ

ゆえ、強相関物理学で発展した超音波実験の電気四極子の研究手法を活用し、究極の点欠陥である原子空孔に束縛された電子軌道の基礎物理を解明し、シリコンウェーハの原子空孔を評価する革新的な半導体技術として発展させることが必要となっている。

## 2. 研究の目的

(1) 半導体産業で製造されている超 LSI デバイス製造はシリコンウェーハ表層が用いられており、表層に存在する原子空孔が電気特性や歩留まりに影響を与えていると考えられる。そのため、現在使われている多様なシリコンウェーハ表層の原子空孔を評価することは、半導体技術の進歩をもたらす、歩留まりの改善に繋がると期待できる。本研究では、半導体産業で用いられているシリコンインゴットから切り出したニュートラルウェーハ、熱処理をしたアニールウェーハなどを用いて超音波計測を行い、これらのウェーハ中の原子空孔評価の基盤技術に発展させる。

(2) 19世紀末の1885年にレイリー卿は、物質の表面を伝搬する弾性波の存在を指摘した。この表面弾性波はレイリー波と呼ばれ、地震の地表振動として研究されてきた。一世紀を経た現在では、レイリー波の励起・検出が可能で、櫛状超音波素子 inter-digital transducer (IDT) が開発され、スマートフォンなどの携帯情報端末の SAW デバイス周波数フィルターとして広く産業応用されている。レイリー波は縦波と横波が楕円軌道を描きながら伝搬し、表層領域への侵入長は波長程度に限られている。このため、レイリー波は表層の物性計測に利用できると期待できるが、これまで未開拓であった。我々は、レイリー波を用いて、原子空孔軌道に由来する四極子-歪み相互作用と四極子感受率の解析に世界に先駆けて取り組んできた(引用文献 - )。本研究は、櫛状超音波素子を用いたレイリー波計測を行い、シリコンウェーハ表層の原子空孔軌道の量子状態の解明を行うも

のであり，強相関物理の新しい分野を開拓する。

### 3. 研究の方法

(1) 半導体産業で確立されている微少細線製造技術を用い，シリコンウェーハ上に櫛状超音波素子を作製する。とくに，高周波 0.5 GHz の表面超音波を励起し，侵入長 $\lambda_p \sim 3.5 \mu\text{m}$  の表層における原子空孔を観測する。また，希釈冷凍機を用いて表面超音波による弾性定数 $C_s$ の低温ソフト化を観測する。さらに， $C_s$ の磁場依存性を詳しく研究することで，磁性をおびた原子空孔軌道の量子状態を解明する。

(2) 半導体産業から，ウェーハ中の原子空孔濃度の決定が重要であり，原子空孔軌道と歪みとの結合定数の大きさ $g$ を精密に決定する。短冊状に成形したシリコンウェーハ試料を極僅かに屈曲させることで，誘起歪みを正確に制御し，原子空孔軌道の四重項基底を分裂させ，表面超音波による $C_s$ の低温ソフト化の鈍化とその磁場依存性を測定する。これを，原子空孔軌道の量子状態である四重項( $\Gamma_8$ )基底と二重項( $\Gamma_7$ )励起状態がもつ電気四極子と歪みとの結合を解明する。表面超音波の $C_s$ の低温ソフト化の大きさから，ウェーハの表層に存在する原子空孔の濃度を決定する方法を確立する。

### 4. 研究成果

(1) ボロン添加シリコンウェーハの表面に櫛状超音波素子を作製し，表面超音波の弾性定数の低温ソフト化とその磁場依存性の研究を進めた。ボロン添加シリコンウェーハでの表面超音波の弾性定数 $C_s$ は2 K以下の低温でソフト化を示し，その大きさは $\Delta C_s/C_s = 1.9 \times 10^{-4}$ であった。図1に $C_s$ の温度変化を示す。櫛状超音波素子に用いた Al 細線の超伝導転移温度 1.17 K にとびが見られる。表面超音波の進行方向 [100] に磁場を印加すると，弾性定数 $C_s$ の低温ソフト化は消失する。図2

に示すように，最低温度 20 mK での磁場依存性の大きさは温度変化の大きさと一致している。四重項( $\Gamma_8$ )基底と二重項( $\Gamma_7$ )励起をもつシリコン中の原子空孔軌道を用い，レイリー波による弾性歪みと原子空孔軌道がもつ電気四極子との結合を求め，磁場中での四極子感受率の解析を進めた。

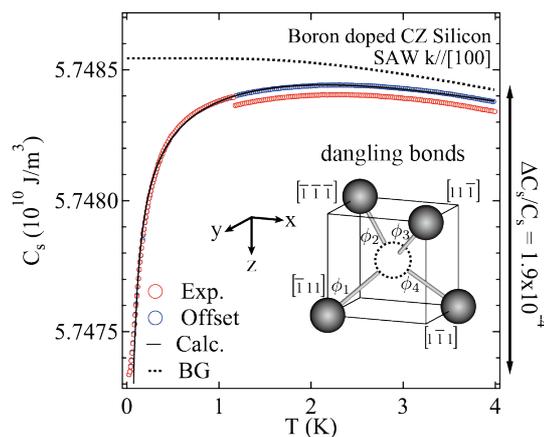


図1  $C_s$ の温度変化

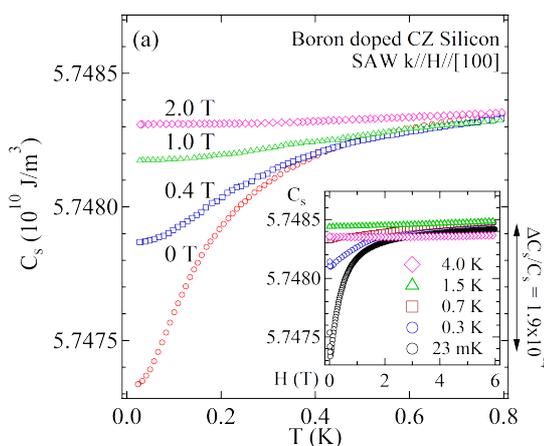


図2  $C_s$ の磁場依存性

(2) 表面超音波の弾性定数 $C_s$ の低温ソフト化と磁場依存性の解析には，レイリー波と原子空孔軌道との結合の正しい理解が必要である。まず第一に，レイリー波の運動方程式を解き，シリコン(001)面を[100]方向に伝搬するレイリー波の変位ベクトル $u_x$ と $u_z$ を具体的に求める。その際，四極子-歪み相互作用を記述するため，レイリー波が誘起する対称歪み $\varepsilon_B, \varepsilon_u, \varepsilon_v, \varepsilon_{zx}$ が必要となる。対称歪み

$\varepsilon_u$  と  $\varepsilon_v$  および  $\varepsilon_B$  と  $\varepsilon_{zx}$  の組はそれぞれ逆位相で振動し、波長  $\lambda$  のレイリー波はウェーハ内部の  $z$  軸方向には侵入長  $\lambda_p$  の範囲で定常波となっていることが明らかになった。レイリー波の弾性エネルギーは  $x$  軸方向に伝搬する振動部分と  $z$  軸方向に定常波となる定数部分との和になる。原子空孔軌道の電気四極子と対称歪みとの相互作用ハミルトニアンを作り、原子空孔と格子とからなる系の自由エネルギーを求め、四極子感受率を計算することで、 $C_s$  の磁場中温度変化や低温磁場依存性を解析した。

(3) 櫛状超音波素子の周波数特性は微細電極間の分離ギャップ  $w$  に依存し、波長  $\lambda = 4w$  の表面超音波を励起できる。対向させた櫛状超音波素子までの伝搬速度  $v$  から表面超音波の弾性定数  $C_s = \rho v^2$  を決定する。申請者らは、幅  $2.5 \mu\text{m}$ 、分離ギャップ  $w = 2.5 \mu\text{m}$  の Al 細線、厚さ  $2 \mu\text{m}$  の ZnO 薄膜での櫛状超音波素子をシリコンウェーハ (001) 表面に作製し、周波数  $f_s = 517 \text{ MHz}$ 、波長  $\lambda = 9.37 \mu\text{m}$  の表面超音波を用い、弾性定数  $C_s$  の低温ソフト化とその磁場依存性の実験に成功した。[100] 方向に距離  $d = 7.5 \text{ mm}$  で対向させた櫛状超音波素子を用いて受信したパルス表面超音波の音速  $v_s = d/t_s = 4.967 \text{ km/s}$  は、表面超音波の理論計算から予想されるレイリー波の音速  $4.844 \text{ km/s}$  と良い一致を示している。図 3 には櫛状超音波素子の概略図を、図 4 にはその写真を示す。

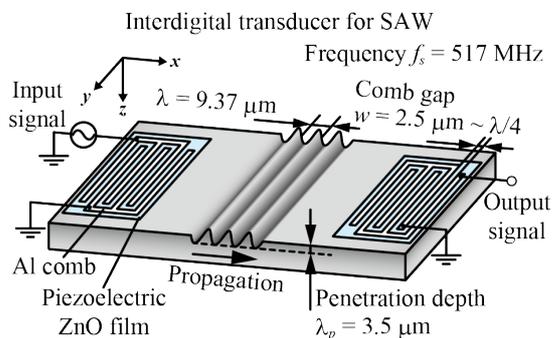


図 3 櫛状超音波素子の概要

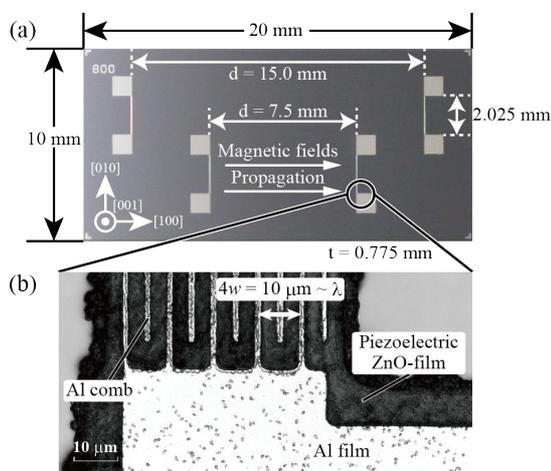


図 4 櫛状超音波素子の写真

(4) 半導体技術への実用化の試みを積極的に進めた。CPU やメモリーなどの IT デバイスは、現代の社会活動を根幹から支えるキーデバイスであり、高効率化を図る微細化はシングルナノが展望されており、基盤材料であるボロンドープシリコンウェーハでは、高品質化が必要不可欠である。このような極限的な微細化に対応するには、原子レベルの欠陥である原子空孔の評価技術の開発が必須の課題である。これに対応するため、ウェーハ企業、デバイス企業、半導体装置製造企業の関係者と議論を進めながら、表面超音波を用いて迅速・簡便に原子空孔を評価するプロトタイプ実用化装置の基本的構成要素の検討を進めてきた。基礎研究から産業応用を生み出すことは、科学技術基本計画の趣旨に合致している。本研究の成果を踏まえ、海外も含めた特許申請により、我が国の知的財産権を確保し、革新的半導体技術への実用化を前進させることで、社会・国民への還元および発信を進める。

(5) 鉄ヒ素超伝導体の超音波の研究を進め、シリコン原子空孔の電子軌道と格子との結合が大きい理由についての理解が進展するなど予期せぬ発展であった。シリコンウェーハ中の原子空孔軌道は四重に縮退した  $\Gamma_8$  基底状態を持ち、大きく広がった電子軌道半径

のため、極めて巨大な四極子-歪み相互作用  $g_{\Gamma_5} = 2.8 \times 10^5$  K を示す。これが、原子空孔濃度が 100 億個の Si 原子に 1 個の希薄さにもかかわらず、極低温での表面超音波の弾性定数  $C_s = \rho v^2$  のソフト化を十分な感度で測定でき、原子空孔評価を可能にしている。我々のこれまでの研究により、共有結合した Si 原子の  $3p$  軌道は極めて強い電子格子結合  $g \sim 10^5$  K をもち、希土類原子内殻にスクリーンされている  $4f$  軌道の弱い電子格子結合  $g \sim 10^2$  K の対極に位置していることが分かっていた。最近、我々は、正方晶系の鉄ヒ素超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  での超音波吸収測定により、秩序変数の臨界減速を観測した。構造相転移は縮重  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  バンドの遍歴電子がもつ電気四極子の秩序であり、超伝導では束縛された電子対の電気十六極の秩序を伴っていることを示した。ここで得られた  $3d$  軌道の電子格子結合  $g \sim 5 \times 10^3$  K は Si 原子  $p$  軌道と希土類原子  $4f$  軌道の中間に位置している。これは、波動関数が空間的に大きく広がるにつれて四極子-歪み結合定数が大きくなることを示している。この結果は、超音波による原子空孔評価技術に対する物理学としての強固な根拠を与えている。

#### < 引用文献 >

"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).  
"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).  
"Low-Temperature Softening Due to Vacancy Orbital with  $G_8$  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).  
"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).

"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 2 件)

"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>.

"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 13 件)

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 07 月 31 日-2017 年 08 月 04 日, Matsue (Japan).

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 03 月 17 日-2017 年 03 月 20 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府大阪市).

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).

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).

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03月04日-2016年03月06日, Singapore (Singapore).

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」, 本物理学会新潟支部第44回例会, 2015年12月05日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).

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, 齋藤広幸, 鹿島一日兒, 齋藤芳彦, 「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05日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).

木村駿生, 三本啓輔, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「シリコン原子空孔軌道が示す四極子秩序の臨界濃度」, 物理学会新潟支部会第43回例会, 2014年12月13日, 新潟大学五十嵐キャンパス (新潟県新潟市).

T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, 「Surface acoustic wave diagnosis of vacancy orbital in surface layer of silicon wafer」, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 (Hamamatsu)(招待講演), 2014年10月19日-2014年10月20日, Hamamatsu (Japan).

三本啓輔, 木村駿生, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 「シリコン原子空孔軌道の強い四極子-歪み結合による自発歪みと臨界濃度」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014年09月07日-2014年09月10日, 中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市).

根本祐一, 「超音波で観る量子力学の世界」, 第 203 回物理学教室セミナー日本物理学会北陸支部特別講演会(招待講演), 2014年07月17日, 富山大学五福キャンパス (富山県富山市).

T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, 「Ultrasonic diagnosis of vacancy orbital in silicon wafer」, 13th Bilateral German-Japanese Symposium "Interplay of Spin- and Orbital Degrees of Freedom in Strongly Correlated Electron Systems (招待講演), 2014年07月13日-2014年07月16日, Rottach-Egern (Germany).

T. Goto, K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, K. Okabe, R. Takasu, Y. Nemoto, H.

Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, 「Surface Acoustic Wave Diagnosis of Vacancy Orbital with Electric Quadrupoles in Silicon」, SCES'2014 (The international Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014), 2014年07月07日-2014年07月11日, Grenoble (France).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: シリコンウェーハ表層中原子空孔評価方法及び装置

発明者: 後藤輝孝, 根本祐一, 金田寛, 赤津光洋, 三本啓輔

権利者: 新潟大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/005580

出願年月日: 2014年11月05日

国内外の別: 国外(米国, ドイツ)

〔その他〕

○報道発表(計 1 件)

「ウエハーの微小欠陥検知 新潟大・東芝など」日刊工業新聞 2014年5月5日, 1面

○ホームページ

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

後藤 輝孝 (GOTO, Terutaka)

新潟大学・自然科学系・フェロー

研究者番号: 60134053

### (2) 研究分担者

根本 祐一 (NEMOTO, Yuichi)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号: 10303174

### (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

栗原 綾佑 (KURIHARA, Ryosuke)

新潟大学・自然科学系・研究員

鹿島 一日兒 (KASHIMA, Kazuhiko)

グローバルウェーハズ・ジャパン(株)・

技監

齋藤 広幸 (SAITO, Hiroyuki)

グローバルウェーハズ・ジャパン(株)・

参事

古村 雄二 (FURUMURA, Yuji)

(株)フィルテック・社長

齋藤 芳彦 (SAITO, Yoshihiko)

(株)東芝・グループ長