

光散乱トモグラフィによる単結晶の欠陥評価

龍見 雅美*・高村 涼介**・高氏 信吾**・高田 慎一**

EVALUATION OF DEFECTS IN SINGLE CRYSTAL BY THE LIGHT SCATTERING TOMOGRAPHY

Masami Tatsumi, Ryousuke Takamura, Shingo Takauji and Shinichi Takada

Defects in several compound semiconducting single crystals are evaluated by using the light scattering tomography. The dislocations in ZnSe and ZnO single crystals are observed by decorating them with precipitate, which were generated by heat treatment. We obtain three dimensional views of linear and curved dislocations in ZnSe crystals. Linear dislocations are detected for the first time by several annealing. Micropipes along growth direction are also found by this method.

1. はじめに

半導体結晶や光学結晶の欠陥（点欠陥、転位、積層欠陥/双晶、粒界）はその材料特性に大きな影響を与え、その材料を使った電子素子や光学素子の実用的な特性や寿命に直接的に関係する。近年の結晶成長技術の進歩により積層欠陥や粒界の抑制はほぼ可能となっており完全性の高い単結晶が得られている。今後点欠陥や転位の制御が重要な課題であり、そのための欠陥評価（特に転位）は微視的にも巨視的にも重要で不可欠である。また、ナノテク等による材料の複合化、高機能化の進展に伴い積層欠陥や粒界という2次元、3次元の欠陥をも使いこなそうという研究が進められており、その実現のためにも結晶欠陥の評価は重要である。

結晶欠陥の評価方法には、エッチング法、X線回折、電子顕微鏡等による方法が一般に用いられているが、破壊評価や測定が複雑で時間を要するという欠点がある。光を用いた光散乱トモグラフィの手法は被測定物が使用波長に対して透明であることが条件であり、光学的な表面が必要ではあるが、比較的容易に3次元での転位等の欠陥評価が可能である。本測定手法は小川ら^{(1),(2) (3)}により開発され、赤外レーザー光源を用いSi結晶中の酸素析出やGaAs結晶の転位やAs析出物の評価を行ない⁽⁴⁾、その発生プロセスを明らかにすることによりその材料制御を可能にした。

* 電気電子工学科 ** 元・電気電子工学科学生

光散乱の測定には試料に対し透明な光が必要であるため、アルゴンレーザ、YAGレーザ、He-Neレーザなどが光源として用いられ、広い範囲の材料に対して適用可能である。本報告ではYAGレーザ2倍波の波長532nmの光源を用い、可視光で透明な化合物半導体材料であるSiC, ZnO, ZnSeの欠陥評価を光散乱トモグラフィ法で行った。

2. 光散乱トモグラフィ

2.1 原理

理想的な単結晶のように均質で透明な物質中では光は散乱せずに直進するが、結晶中に欠陥が存在すると入射光により誘起された電気双極子モーメントに空間的な揺らぎにより散乱が生じる。入射光が可視光(周波数 ω)のときは原子軌道上に束縛された電子の復元力に対応する電子系の共鳴周波数 ω_0 にたいして $\omega \ll \omega_0$ が成立するため(Rayleigh散乱)単一電子の散乱断面積は λ^4 に逆比例する。結晶中の電子密度の変動としては結晶の格子点に対応した変動がまず考えられるが、波長の長い可視光ではX線のような散乱・回折は起こらず前方散乱光のみとなり直進する。結晶中で発生し、光散乱で観測可能な欠陥としては(1)格子間原子、空孔、不純物等の原子サイズの点欠陥、(2)転位、積層欠陥、マイクロパイプ等の線状、面状欠陥、(3)ボイド、析出物、微小包含物等の巨視的微小欠陥が挙げられる。

(1)点欠陥による光散乱の散乱振幅 F は

$$F = \pi^{3/2} a^3 \kappa \exp \left[- \left(\frac{2\pi}{\lambda} a \sin \theta \right)^2 \right] \quad (1)$$

で与えられる。ここで a :欠陥の特性半径(電子密度が緩やかに変化しているとして)、 κ :歪が電子密度変化を与える係数、 2θ :入射光と観測する散乱光とのなす角である。従って散乱光強度は特性半径の6乗(体積の2乗)に比例し、90度散乱の場合特性半径が入射光波長の約半分の大きさになったとき最大となる。

点欠陥に比べ大きな半径($a/\lambda < 0.1$)の大きさを持つボイドや析出物の球状欠陥の場合は電子密度分布が欠陥部で階段状に変化するとして同様に取り扱われ、やはり散乱光強度は半径の6乗に比例する。GaAs中に析出したAs粒子からの散乱機構として誘電率 ϵ_0 の様な媒質中に半径 a 、誘電率 ϵ_1 、 N 個の伝道電子をもつ粒子の分極による散乱として小川らにより解析されている。

(2)転位による光散乱についても小川らにより転位芯での歪による電子密度の変化を仮定して解析されており、散乱因子および検出可能な転位線と観測光学系の相対配置の関係が導かれている。刃状転位が観測可能な配置は転位線とBurgersベクトルが決める面

に対して光学系の散乱ベクトルを垂直にすることであり、らせん転位に対しては転位線に散乱ベクトルを垂直にすることである。このように線状欠陥である転位そのものを直接観測するには転位線の方角に対し厳密に光学系を調整しかつ測定結晶の形状も工夫する必要があり結晶中のすべての転位を観測することは難しい。

(3)不純物を取り込んだ転位からの光散乱は観測が容易であり積極的に利用されている。欠陥は電氣的に活性でありその周囲に歪場が発生していることが多く、不純物を取り込みやすい。熱的なプロセスにより転位周辺の不純物が拡散し選択的に転位線状に微小な析出物を形成し光散乱中心となることが多い。この場合散乱光の観測方位に対する制約がなくなるため、光学系の配置が極めて容易となる。本報告においてはこの手法を用いて観測を行った。

2. 2 測定系

光散乱の測定は入射光に対し 90° の方向への散乱光を測定するいわゆる 90° 散乱光学系で行った。この暗視野像での測定により分解能、S/N比を高くできることが特徴である。光学配置を図1に示す。入射光源として YAG レーザ光の2倍波 (532nm, 27mW) を用い、単結晶基板の研磨面あるいは劈開面から入射し 90° 方向に散乱した光を劈開面あるいは研磨面から出射し、顕微鏡の対物レンズで CCD 上に結像する。結晶はレーザ光入射方向と顕微鏡光軸に対して垂直に走査する。

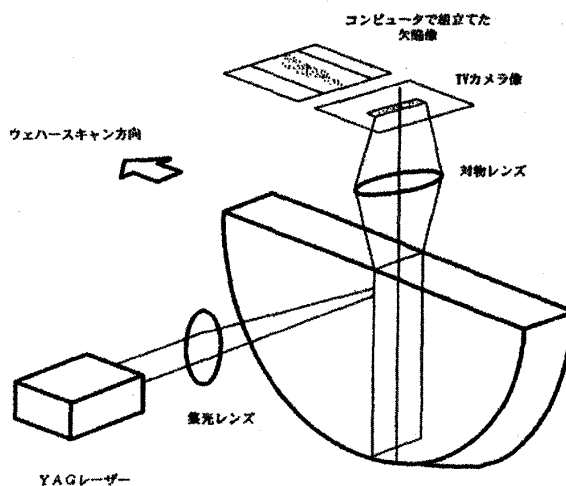


図1 90° 光散乱法における光学配置

走査時にレーザビームの試料内軌跡である帯状の散乱像を含むようにスリット幅を設定し、スリット内の画像を走査とともに取り込み走査方向に積分してゆき断層画像を構築する。1回の走査でレーザ光のビーム径の厚みで結晶中の欠陥の断層像が得られる。レーザ光の入射位置を表面からの深さ方向で変化させ、各位置で断層像を測定することにより3次元の断層像が得られる。深さ方向の位置分解能を高めるためにはレーザのビーム径をできる限り細くする必要があるが、入射方向の観測可能な視野と trade off の関係にある。実効的なビーム径は約 $60\mu\text{m}$ である。図2に光散乱トモグラフィ装置の概要を示す。観測視野サイズは $0.25\sim 6\text{mm}$ (対物レンズ 5~50倍) である。散乱体の検出限界は入射レーザ光の出力、検出器の感度、試料の傷・表面粗さ等に起因する S/N比に依存する。装置仕様 (500mW のレーザ光) では約 $30\mu\text{m}$ 径であるが、今回使用したレーザは 27mW であり 1桁程度感度

は低いと考えられる。

3. 測定結晶

光散乱トモグラフィ法で測定は ZnSe, ZnO, SiC の 3 種類の結晶について行った。

3.1 ZnSe

ZnSe は立方晶の結晶構造の II-VI 族化合物半導体でバンドギャップが 2.8eV と広く、青色発光素子材料として期待されていたが、結晶中に高密度に含まれる点欠陥や転位による素子特性の低下や転位起因の素子の短寿命化が課題となるとともに GaN の出現により実用化には至っていない。しかし基板となる単結晶の高品質化については精力的に進められ、PVT (Physical Vapor Transport) 法や CVT (Chemical Vapor Transport) 法により無転位に近い高品質な単結晶が得られている。本測定ではヨウ素を輸送剤として用いた CVT 法で作製された ZnSe 単結晶を用いた (住友電気工業より入手)。ZnSe 基板は [111] 方向に成長された CVT 結晶から厚さ 1mm の (100) 基板を切り出し片面あるいは両面を光学研磨したものを用いた。端面は (110) の劈開面を出し光学的な表面を得た。(図 3) またこの基板は Zn 雰囲気中で 1000°C、50 時間の熱処理されたものであり、格子間原子や空孔が凝集し析出物を形成していると考えられる。

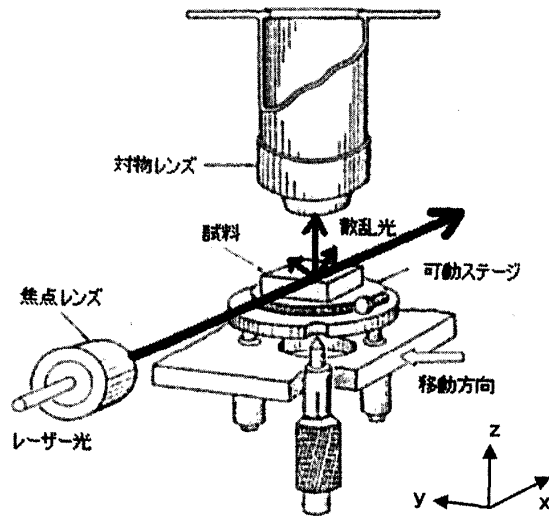


図 2. 光散乱トモグラフィ装置概要図

の短寿命化が課題となるとともに GaN の出現により実用化には至っていない。しかし基板となる単結晶の高品質化については精力的に進められ、PVT (Physical Vapor Transport) 法や CVT (Chemical Vapor Transport) 法により無転位に近い高品質な単結晶が得られている。本測定ではヨウ素を輸送剤として用いた CVT 法で作製された ZnSe 単結晶を用いた (住友電気工業より入手)。ZnSe 基板は [111] 方向に成長された CVT 結晶から厚さ 1mm の (100) 基板を切り出し片面あるいは両面を光学研磨したものを用いた。端面は (110) の劈開面を出し光学的な表面を得た。(図 3) またこの基板は Zn 雰囲気中で 1000°C、50 時間の熱処理されたものであり、格子間原子や空孔が凝集し析出物を形成していると考えられる。

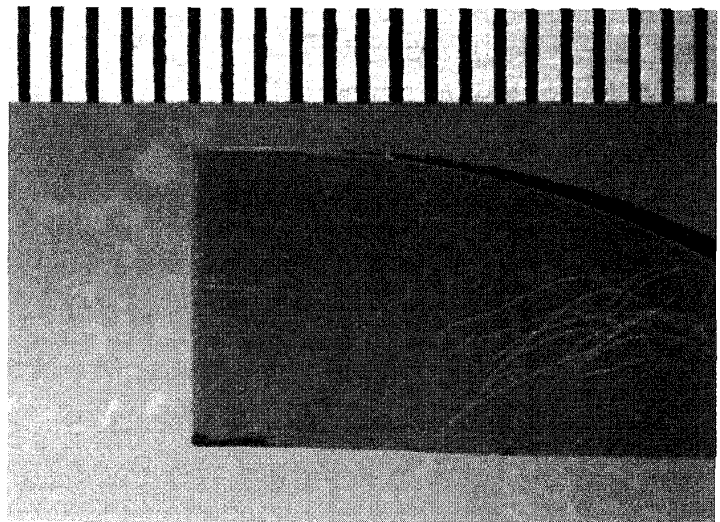


図 3. ZnSe 単結晶基板

3.2 ZnO

ZnO 結晶は六方晶 (wurtzite) の結晶構造をもち、バンドギャップが 3.2eV と ZnSe よりも広く次世代の青色あるいは紫外発光デバイスとして期待されている。この材料は機械的特性及び化学的特性にも優れた材料であり低欠陥密度の安定な結晶が得られる。またフリーエキシトンの準位が深く高い発光効率が期待できるとともに、格子整合の観点からヘテロ接合を作製しやすいと

いう利点を有している。しかしながら p 型の ZnO の作製が難しく実用化には至っていない。単結晶は CVD で作製されていたが近年は水晶と同様な水熱合成法で直径 50mm 程度の良質なものが得られている。我々は水熱合成法で作製された GoodWill 社製の ZnO を用いた。基板は c 面 (0001) の片面研磨 (厚さ 0.54mm) のものを (11-20) 面あるいは (1-100) 面と考えられる劈開面で劈開し入射端とした (図 4)。

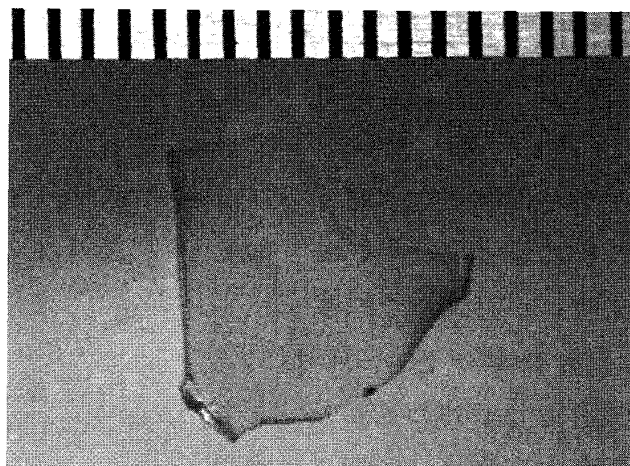


図 4. ZnO[0001]基板

なお転位密度は 100 個/cm² 以下であり、as received の基板では転位に対応する散乱像がまったく得られなかったため赤外線イメージ炉において数回の熱処理を行った。試料が透明であるため正確な熱処理温度は不明であるが約 800°C と推定される。

3. 3 SiC

SiC は IV 族の化合物半導体であり、バンドギャップが 2.9eV と広いことから青色発光素子として開発されたが実用化には至っていない。また、高温半導体や高電力/高耐圧半導体として現在活発に開発が進められている。SiC は立方晶と六方晶の多形がありそれぞれに繰り返し周期の異なる多くの多形が存在する。SiC 単結晶は古くから改良 Lely 法 (昇華法)

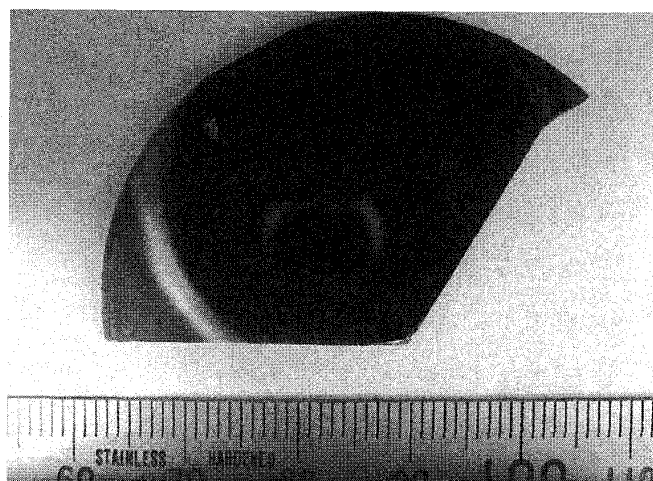


図 5. マイクロパイプ密度の高い SiC 基板

で成長されているが、2000°C 以上の高温での成長のため大口径の高品質結晶の成

長は非常に難しいが現在 3 インチ径の大型結晶が得られている。SiC 単結晶の最大の問題は、直径数 μm の中空貫通欠陥であるマイクロパイプの発生であり、大電力デバイスにとっては致命的な欠陥となる。マイクロパイプの発生機構として表面に発生したボイドに複数の転位がトラップされ形成されるか、大きなバーガスベクトルをもつ転位が発生しその転位芯が中空化することにより安定化する 2 つのモデルが提案されている。今回の測定においては過去に成長されたマイクロパイプの多い結晶と最近開発されたマイクロパイプ数個/cm² の 2 種類について行った。両面研磨された (0001) 基板を (11-20) あるいは (1-100) 面で劈開して用いた。

4. 結果と考察

4.1 ZnSe

ZnSe 結晶の光散乱トモグラフィの測定は津留⁽⁵⁾らにより既に報告されている。図6に我々が測定した結果を示す。(110)劈開面より入射し[001]方向で20倍の対物レンズで散乱光を集光して得られた像である。視野は約 $1.3 \times 1.7 \text{ mm}^2$ 、見やすくするため画像の反転処理を行った。入射レーザーのビーム径から深さ方向に約 $60 \mu\text{m}$ 幅の欠陥の情報を含んでいると考えられる。これらの黒点は転位への析出物に対応しており転位が直線状に伝播しているのがわかる。さらに詳細に調べるために深さ方向に約 $30 \mu\text{m}$ ごとに layer-by-layer で散乱像を測定した。 $100 \mu\text{m}$ の深さから $30 \mu\text{m}$ 毎に4層の layer-by-layer の測定を行った。図7の散乱像からわかるように直線状に2種類の方向に伝播する転位が存在する。その

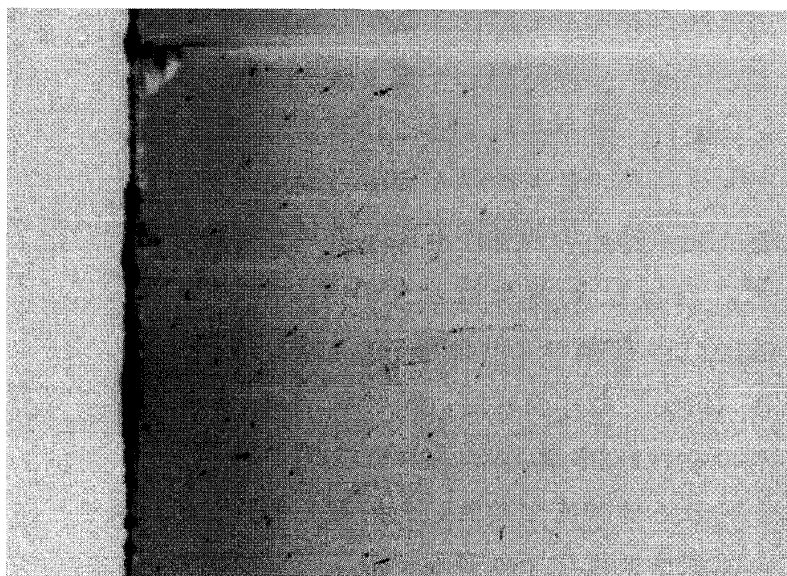


図6. ZnSe 結晶の光散乱トモグラフィ像 (表面から $100 \mu\text{m}$ の深さでの断層像)

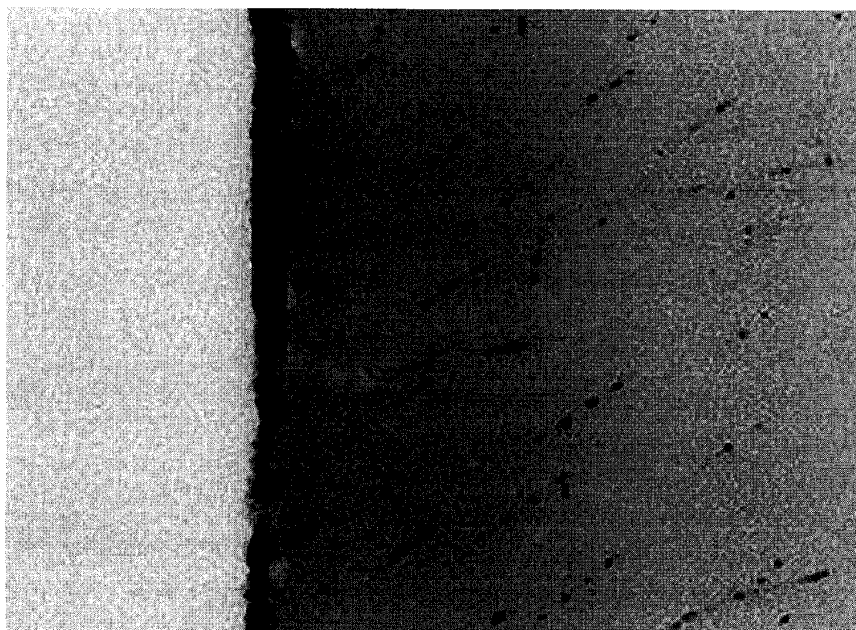


図7. Layer-by-layer で測定された合成像 (図6の深さから $30 \mu\text{m}$ 間隔で4-layerの重ね合わせ)

伝播方向は、面内では(110)の劈開面に対して約 54° と 77° であり深さ方向に対しては誤差は大きい(100)面からほぼ同じ角度で伝播しており、その角度と転位の性質からこれらの転位は結晶成長時に(111)面上を[211]方向に伝播したものと考えられる。図8は結晶成長において種結晶に近い領域で測定した光散乱像である。図6、7の直線状の転位像と異なって曲線状になっていることがわかる。これは種結晶がホルダーに固定さ

れているため成長時に結晶に強い熱応力が印加されたと考えられる。この熱応力が成長界面で発生した直線状の転位を移動/増殖させその過程で曲線状の転位線が形成されたと予測される⁶⁾。これは融液から高温で成長される GaAs 結晶中の転位の network の形成と同様な機構である。我々の測定においては津留らにより報告されている孤立した析

出物による散乱体は観測されなかった。これは熱処理により析出物が転位に gettinging されたかあるいは本測定に用いたレーザ光源のパワーが小さいことによる検出感度の低下に起因すると考えられる。

4. 2 ZnO

500℃以下の低温で水熱合成で作製された ZnO は転位密度 100 個/cm² 以下と少なくまた転位への不純物の析出もそのプロセスからほとんど発生していないと考えられる。したがって as-received の ZnO 結晶の光散乱トモグラフィではまったく欠陥は検出できなかった。約 800℃で数回の熱処理を行うことにより初めて転位が観測され

た。図 9 に深さ方向 50 μm ごとに撮影した 5 枚の断層像を重ね合わ

せた像を示す。数種類の方向を持つ直線状の転位が見られ、その端面（劈開面）(1-100) あるいは (11-20) 面に対し平行あるいは 108° 方向に、c 面 (0001) 面にたいしては 60° 前後の方向に伝播している。すべり面および伝播方位をさらに調査する必要がある。

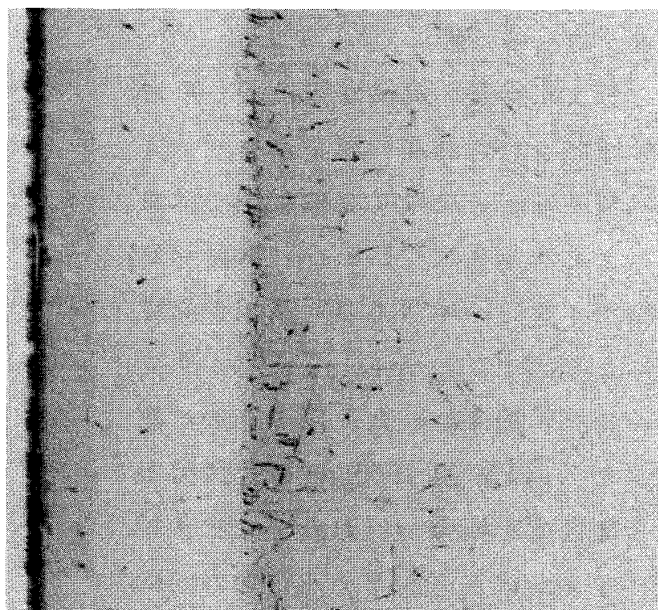


図 8. 種結晶近傍の光散乱トモグラフィ像

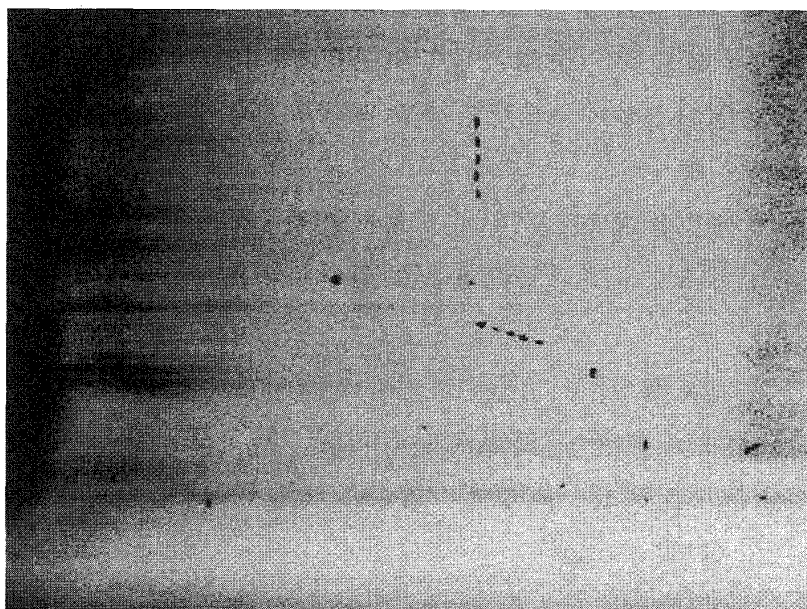
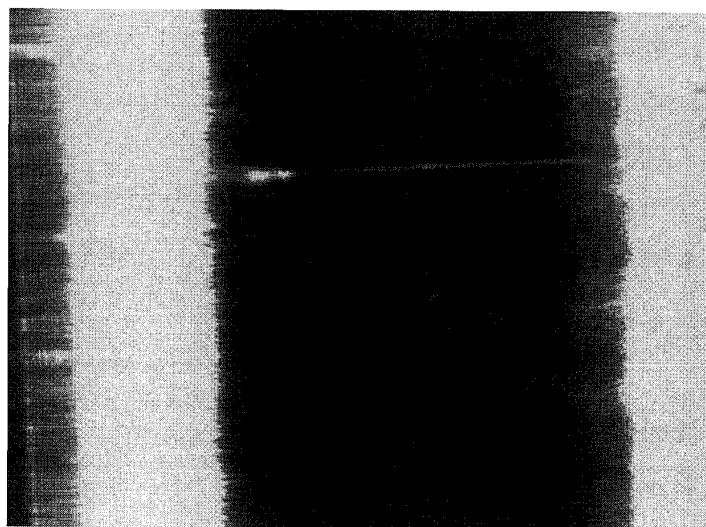


図 9. ZnO 結晶の光散乱トモグラフィ像

4. 3 SiC

SiC結晶の高品質化は著しく近年開発された結晶のマイクロパイプは数個/cm²と少なく光散乱像ではまったく観測されなかった。開発初期のマイクロパイプの多い基板の測定により図10に示すようにマイクロパイプが観測された。図10はc面から入射(厚さ760μm)し劈開面から散乱光を観察しており、マイクロパイプが成長方向であるc軸方向にほぼ平行であることがわかる。パイ



径は約5μmと推定され、途中でパイプ径の変化がみられるが成長中断等の成長プロセスが関係していると考えられる。このマイクロパイプ以外に成長中の気泡の発生に関係した直径200μmの六角形の板状の欠陥も観測されている。

図10. c軸方向に貫通するマイクロパイプ

5. まとめ

可視光(YAGの2倍波532nm)を用いた光散乱トモグラフィ法によりワイドギャップ半導体結晶(ZnSe, ZnO, SiC)中の欠陥の3次元的な評価を容易に行えることを確認した。また転位線の観測として熱処理で転位線上に析出物を形成するいわゆる装飾転位線像の活用が有効であることがあきらかとなった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり住友電気工業(株)半導体技術研究所のご支援に感謝いたします。またSiCの結晶を提供頂いた(株)シクスオンに感謝いたします。

参考文献

- (1)小川智哉：“結晶光学の基礎”第7章、裳華房(1998)
- (2)小川智哉、高須新一郎、坂部知平編集：“結晶評価技術ハンドブック”第7章、朝倉書店(1993)
- (3)T. Ogawa and N. Nango, *Rev. Sci. Instrum.*, 57(6) 1135(1986)
- (4)T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 L316(1986)
- (5)津留俊平：学位論文“光散乱トモグラフィ法による結晶欠陥の検出と同定”(2001)
- (6)藤原伸介：学位論文“化合物半導体の結晶成長における輸送現象と結晶欠陥低減に関する研究”(2003)

(平成19年3月24日受理)