

平成 14 年度

修士論文

誘電体膜を有する半導体中の応力分布の評価

Characterization of distribution of stress in
semiconductor with a dielectric film

指導教員

河東田 隆 教授

高知工科大学

工学研究科基盤工学専攻

電子・光システム工学コース

学籍番号 1055077

安部智規

平成 15 年 1 月 27 日

目次

1章 序論

1-1	研究の背景	3
1-2	本研究の目的	3
1-3	論文の構成	3

2章 試料作製の原理と装置

2-1	はじめに	5
2-2	スパッタリング法の原理と特徴	5
2-3	スパッタリング装置	6
2-4	酸化炉装置	9
2-5	真空蒸着法	12
2-6	まとめ	13

3章 評価装置の原理と装置

3-1	はじめに	14
3-2	ラマン分光法	14
3-3	ラマン散乱の基礎理論	16
3-4	結晶の対象性とラマン散乱	19
3-5	ラマン分光法による応力と歪みの評価	20
3-6	応力と歪みの関係	20
3-7	1次光学フォノン振動数への応力の影響	23
3-8	顕微ラマン分光装置	29
3-9	まとめ	30

4章 誘電体膜を有する半導体中の応力分布の評価

4-1	はじめに	31
4-2	試料作製条件	31
4-3	Si 基板での応力の挙動	32
4-3-1	SiO ₂ /Si	
4-3-2	Si ₃ N ₄ /Si	
4-4	GaAs 基板での応力の挙動	34
4-3-1	SiO ₂ /GaAs	
4-3-2	Si ₃ N ₄ /GaAs	
4-5	結果と考察	37
5章	総括	39

参考文献

謝辞

第 1 章

序論

1-1 研究の背景

半導体技術が現在のエレクトロニクス技術で不可欠なものであることは言うまでも無い。半導体技術は日進月歩で集積化と微細化がなされている。今やナノ領域での半導体の設計が必要とされているなか、半導体中の構造欠陥に関する研究は重要である。これまでのLSI技術ではサイズ効果やトンネル効果について問題にならなかったものが、近年では非常に重要な問題としてわれわれの前に立ちはだかっている。応力についても同様である。応力が発生している箇所では、転移やスリップが発生することで、デバイスの特性が劣化することや、信頼性が低下することが懸念される。これまでは応力の影響がデバイスの作製上問題になることはほとんどなかった。誘電体または金属直下でない半導体中にも応力が存在する可能性がある。ICのような微細構造になると、その影響が大きくなる可能性がある。このような問題を解決するためには、局所的な応力分布をも考慮したデバイス設計を行う必要がある。このためには、局所応力を測る技術を確立することが第一歩である。顕微ラマン分光法はLSIにおけるこのような局所応力を測定する技術として応用されている。

1-2 本研究の目的

本研究では様々な応力発生の要因の中でも誘電体膜および金属と半導体の境界面における応力の分布を明らかにした。応力についての研究は古くから行われており、応力は異なる格子定数の原子の接合や、熱膨張係数の違いによって発生することが知られている。しかしながら、基板全体を見た時に、どこでどの程度の歪みが発生しているのかはあまり知られていない。そこで本研究では、シリコン(Si)およびガリウム砒素(GaAs)半導体上に酸化シリコン(SiO_2)または窒化シリコン(Si_3N_4)薄膜をスパッタリング法を用いて誘電体膜を堆積させたサンプルについて、レーザラマン分光法を用いて、誘電体膜および金属と半導体の境界面での応力分布について調べることを目的とした。

1-3 本論文の構成

本論文では、まず本章で研究の背景および本研究の目的について述べてきた。つ

いで第 2 章ではスパッタリング装置の原理と説明、酸化炉装置の説明、および真空蒸着装置の説明について述べる。そして第 3 章ではラマン分光法の原理と特徴、顕微ラマン分光装置の説明について述べる。第 4 章ではスパッタリング法で作製した試料の作製条件、および顕微ラマン分光を用いた評価結果と考察について述べる。最後に第 5 章で本論文の総括について述べる。

第 2 章

試料作製の原理と装置

2-1 はじめに

薄膜の形成方法としては、物理的气相成長法 (Physical Vapor Deposition : PVD) と化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) とに大別される。

本研究では、 SiO_2 膜および Si_3N_4 膜作製に RF (Radio Frequency) スパッタリングという PVD 法を使用している。この章では RF スパッタリングの原理と装置について詳しく述べるものとする。また、アニール処理のために用いた酸化炉装置、金の蒸着に用いた真空蒸着装置についてもこの章で述べるものとする。

2-2 スパッタリング法の原理と特徴

PVD 法は物質の蒸発現象を利用して、ガス(気体)状態、すなわち、分子・原子の蒸着により膜を形成させる方法である。

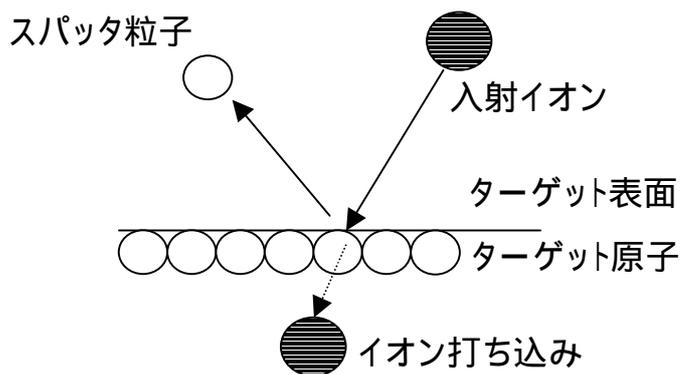


図 2-1. スパッタ現象

スパッタリングとは、ターゲット表面に入射する高運動エネルギー粒子が弾性衝突によりターゲット構成原子にその運動量を与え、反跳原子は近傍の原子と次々に衝突を繰

り返す。結果として、ターゲット表面原子が放出され、放出されたターゲット原子が基板上に堆積する現象である。図 2-1 にスパッタ現象の模式図を示す。特徴として、膜の付着力が強く、比較的高融点材料の作製が可能であり、またターゲット組成に近い膜作製が可能であるなどが挙げられる。

一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により放電空間にプラズマが発生する。このプラズマ中のスパッタ正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突し、ターゲット表面をスパッタする。スパッタ粒子は、陽極上に配置された基板上に堆積して、ターゲット材料からなる膜を形成する。図 2-2 にスパッタリング原理を示す。

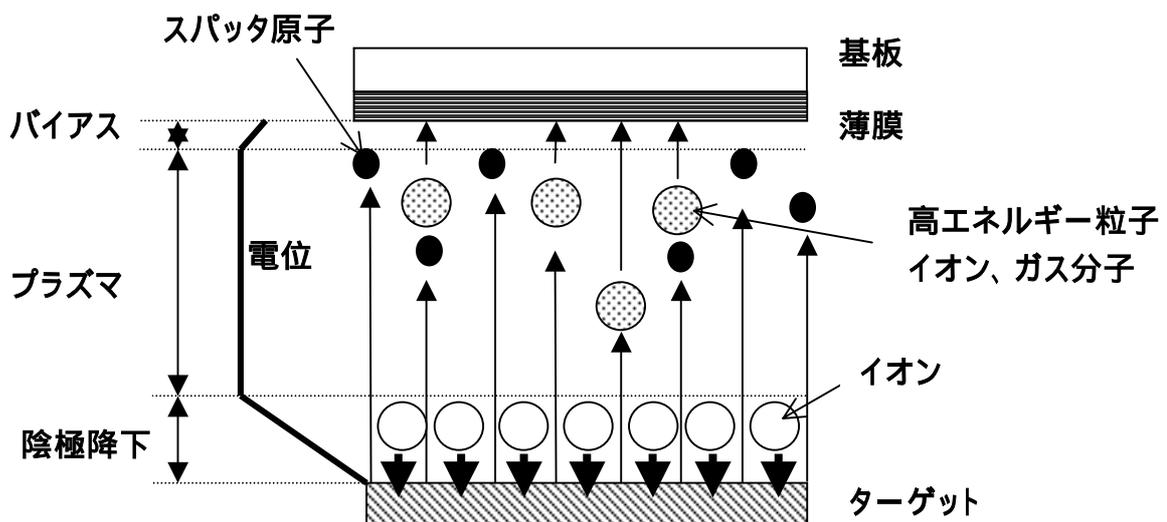


図 2-2. スパッタリング原理

2-3 スパッタリング装置

DC スパッタ装置のターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、ターゲット表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失するため放電が持続せずスパッタを起こさせることはできないが、直流電源を高周波電源に代えることで、絶縁物ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、絶縁物ターゲット表面でもグロー放電が維持される。プラズマ中の電子は、イオンよりも移動度が大きいため、タ

ターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は直流的に負電位バイアスされ絶縁物ターゲットでもスパッタすることが可能になる。このように、高周波グロー放電を用いたスパッタ装置は、導電体から絶縁体に至る任意の材料を薄膜化することができる。

本研究では、スパッタガスにアルゴンを用い、薄膜作製にあたっては一回ごとに処理生産するバッチ式のスパッタ装置を使用している。図 5 に本研究で用いたスパッタ装置の概略図を示す。

スパッタ装置の主要構成区分は、スパッタリング室、排気系、ガス導入系、スパッタリング電源である。

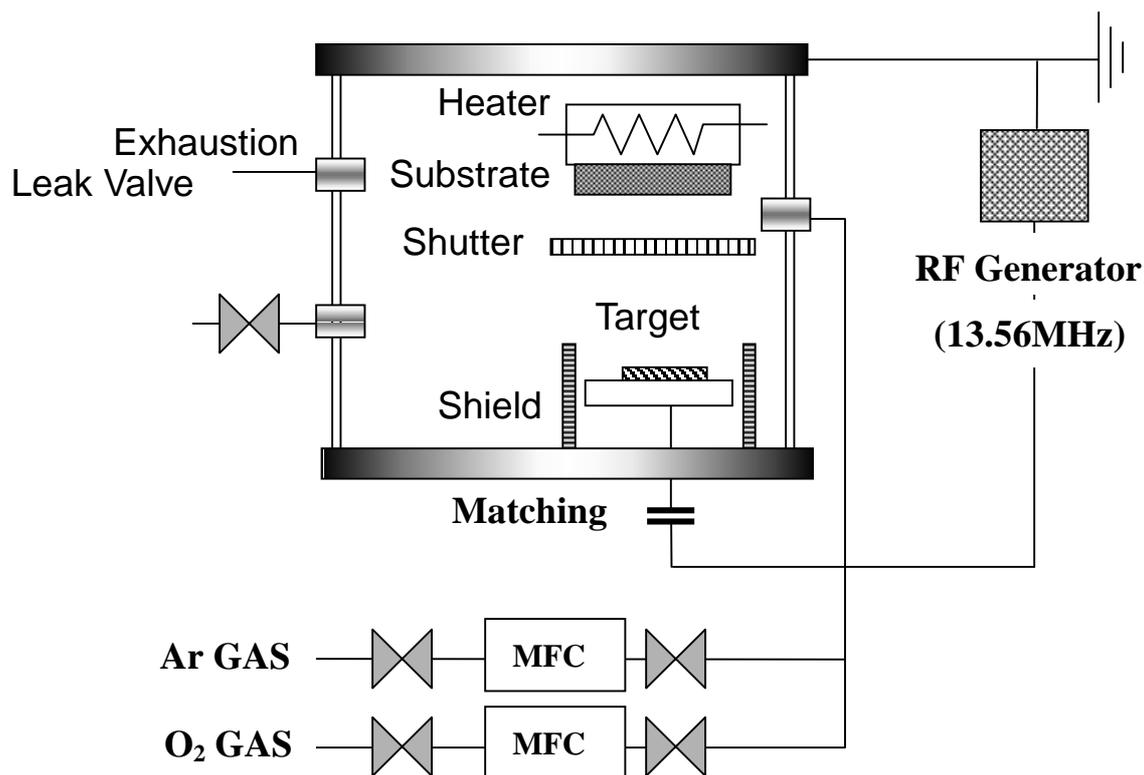


図 2-3. スパッタリング原理

・カソード電極

上図に示した RF 電極においてはターゲットを除く電極は一定の距離を隔て、カソード・シールドで覆われている。これは、シールドは陰極のターゲット面以外で放電が発生することを防止するためである。

・電源

電源は電波法で決められた工業バンドの周波数 13.56MHz で最大出力 300W の RF 電源を使用している。また、RF 電源と負荷とのインピーダンス整合とるため、陰極と電極の間にマッチング・ボックス(整合回路)が設けられている。RF 電源出力部に挿入した通過型電力計により進行波と反射波を観測しながら調整を行い、反射波を最小に抑えることが重要である。

・ターゲット

ターゲットはスパッタリング装置に据え置かれた後、高真空下に置かれ、またスパッタリング時は $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa の真空中、高温プラズマで叩かれる。そのためターゲットは次の条件を満たしていることが重要である。

- 1.吸着ガスが少ない
- 2.内部からのガスが少ない(高密度)
- 3.熱衝撃に耐える
- 4.組成が均一である
- 5.不純物が少ない

今回ターゲットには SiO₂、Si₃N₄ を用いた。ターゲット元素の純度は、各種 99.99% である。

2-4 酸化装置

酸化装置は、主に酸化炉、温度計、サイリスタ、マスフロコントローラー、ガスポンペ、配管等で構成されている。この酸化装置の一部である酸化炉の概略図を図 2-1 に示す。また、その酸化装置の概略図を図 2-2 に示す。

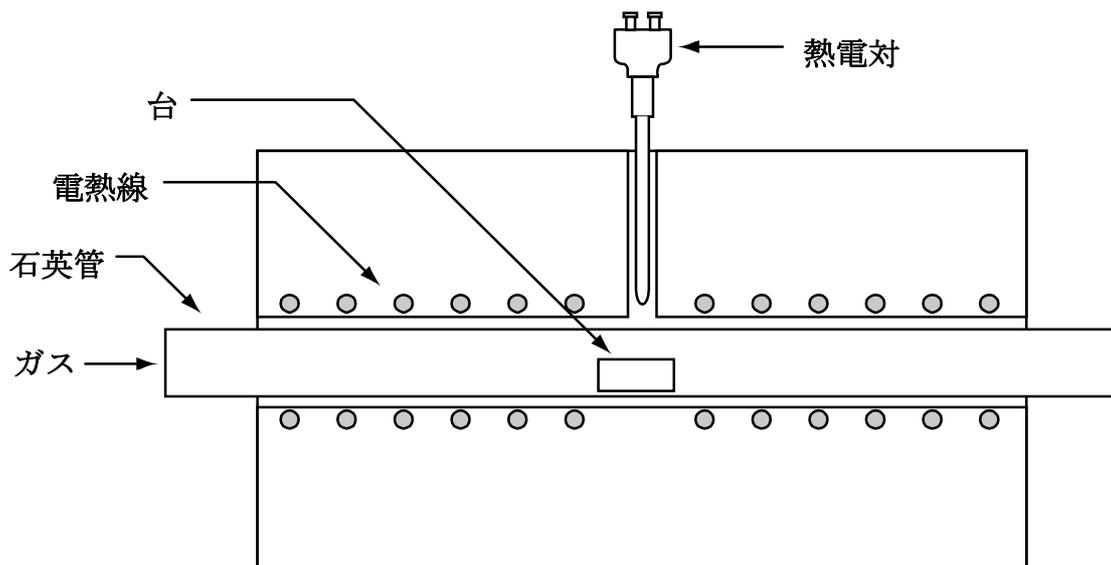


図 2-4 酸化炉の概略

図 2-4 に示した酸化炉の温度は、温度計に酸化の温度値を設定しても、その酸化炉の位置によって異なる。酸化炉の温度は、中心が最高温度になり、端に寄るほど温度は低くなる。すると酸化を行う場合、基板を酸化炉のどの位置に配置するかが問題になってくる。そこで、酸化炉の温度分布を取り、基板を配置する位置を決定した。その温度分布を図2-3に示す。また、この図はO₂、250 SCCMのガスを流しながら温度分布をとったものである。

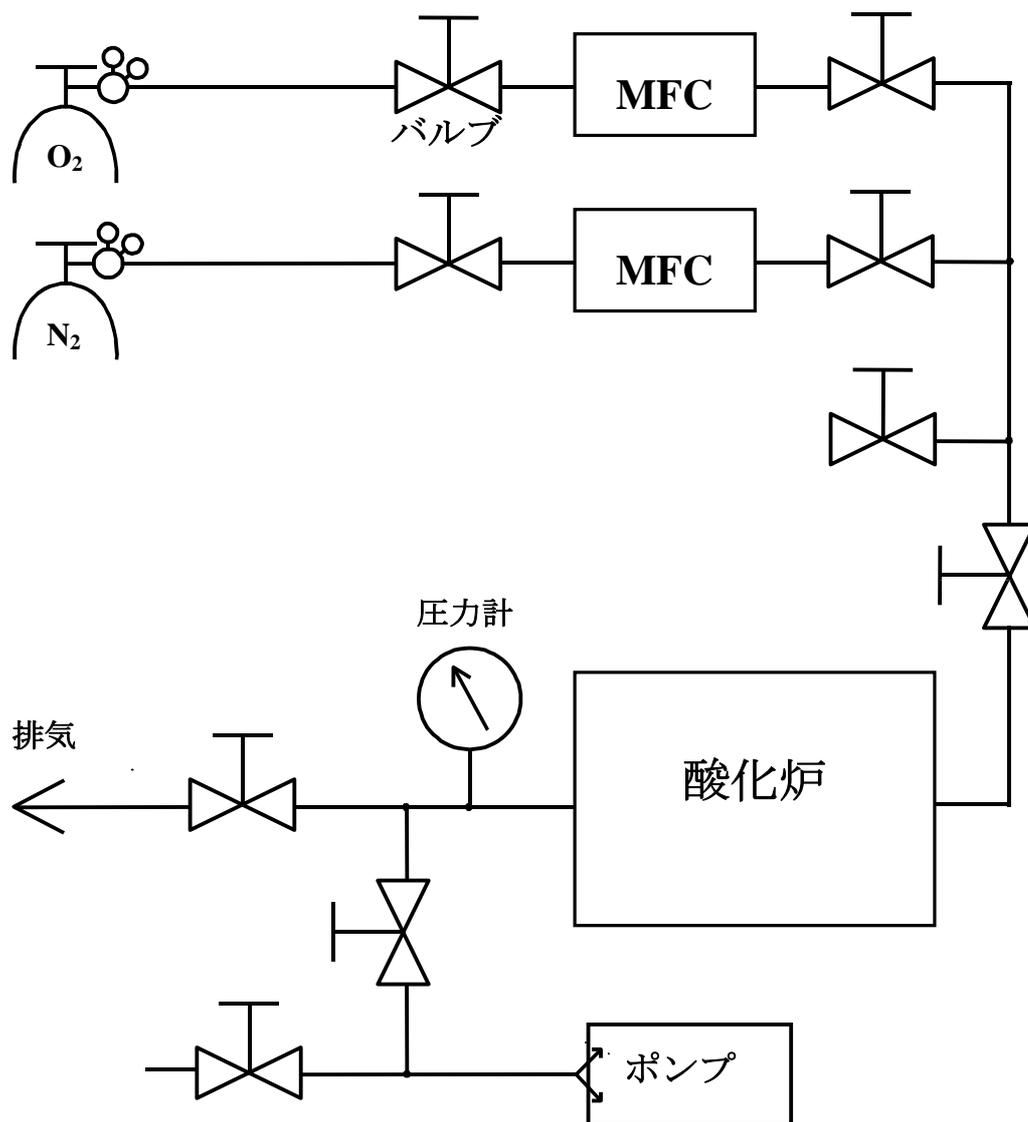


図 2-5 酸化装置の概略図

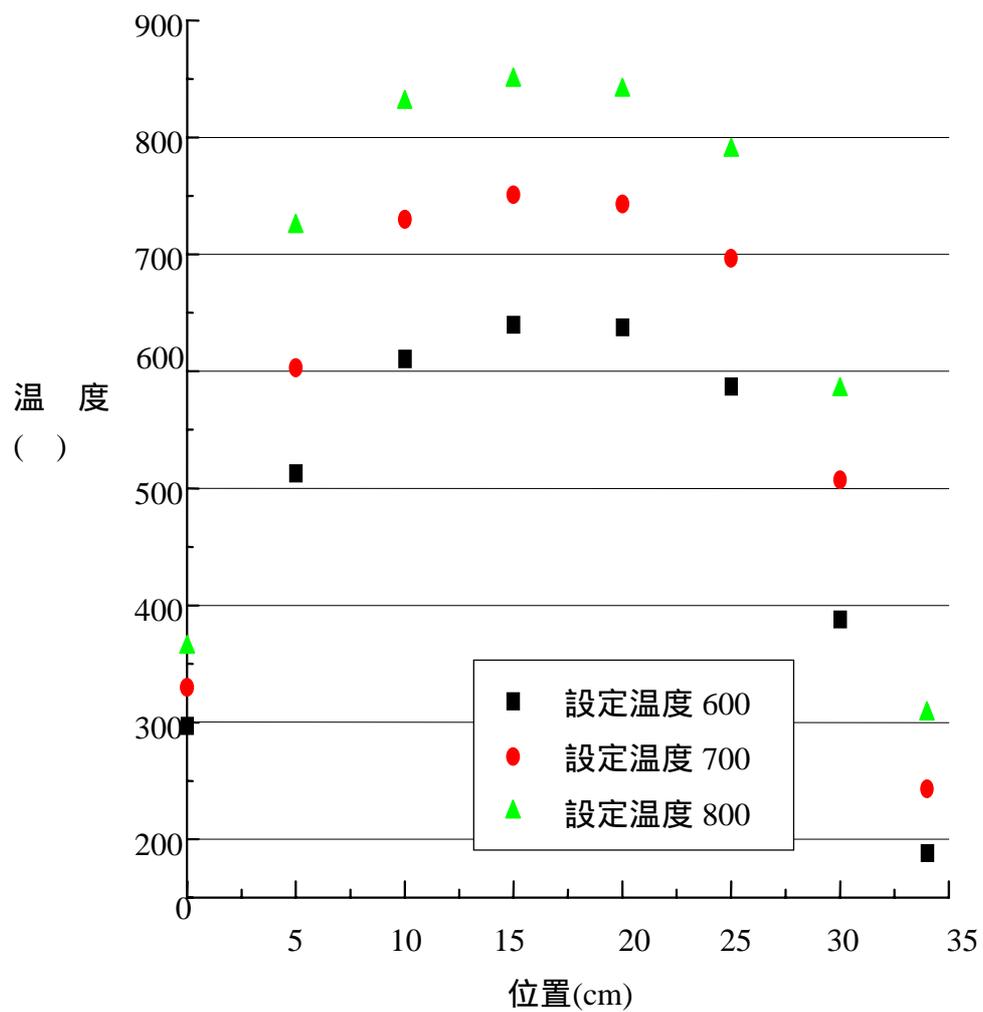


図 2-6 酸化炉の温度分布

この温度分布の図を見て、グラフがほぼ平行になっている場所に基板を設置し、酸化を行う。また、多少の温度のずれは必ず出る。

温度を上昇させる時に、PID 値のデータをとっておく。これは次に温度を上昇させる時に、PID 値を入れておくと、設定した温度に到達すると自動的に停止し、一定の温度を保てる。それぞれの温度における PID 値を表 2-1 に示す。

表 2-1 PID 値表

到達温度	500	550	575	600	625	650
温度計	453	495	523	550	574	589
P	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
I	2.04	2.23	1.95	1.73	1.7	1.69
D	0.51	0.55	0.48	0.43	0.42	0.42

到達温度	675	700	800
温度計	618	650	745
P	0.6	0.6	0.6
I	1.56	1.59	1.35
D	0.39	0.38	0.33

また、この表 2-1 の PID 値は N₂ 250 SCCM のガスを流した状態で計測したデータである。

2-5 真空蒸着法

真空蒸着とは、真空中において、固体を加熱蒸発させ、この蒸気を一定の温度に保持した基板上に冷却凝縮(蒸着)させて成膜を行う方法である。蒸着法において真空環境を用いる第 1 の理由は、大気に含まれる酸素や水がヒータを損傷させることや不純物として膜への混入を防ぐためである。第 2 の理由は、蒸発原子・分子が基板への輸送過程において気相の分子による衝突を防ぐためである。

温度 T(K)、圧力 P_e(Pa)で熱平衡状態にあるとき、単位時間に単位面積から蒸発する分子数 J_e は気体分子運動論により

$$\begin{aligned}
 J_e &= \frac{1}{4} \bar{c} n v \\
 &= \frac{2.6 \times 10^{24} \times P_e (\text{Pa})}{\sqrt{M \times T (\text{K})}} \quad (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})
 \end{aligned}$$

M: 分子の質量数 T: 温度 v: 平均速度 n: 単位面積あたりの分子数

：蒸発係数($\gamma = 1$)

で表す事ができる。したがって、蒸着速度はその物質の蒸気圧 P_0 に比例する。

このような真空蒸着法は、清浄な環境で薄膜を形成するため、高品質の薄膜を形成でき、ナノメートルオーダーの薄い薄膜でも容易に形成できるなどの利点があり、薄膜形成では不可欠の技術となっている。蒸着源の加熱方法には、抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導過熱法などがある。本研究では、抵抗材料に高融点材料であるタングステン(W)を用い、W ボートに電流を流し、ジュール熱で加熱させる抵抗加熱法を使用した。蒸発用物質には、Au を用いた。表 2.1 に Au 蒸着パラメーター、図 2.3 に抵抗加熱蒸着装置の概略図を示す。

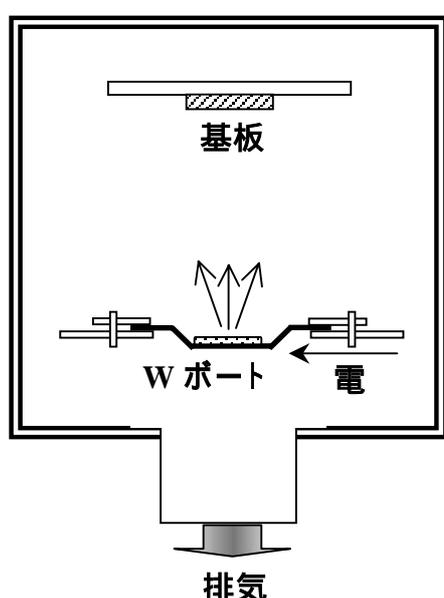


図 2.7 抵抗加熱蒸着装置

表2.2 Auの蒸着パラメーター

原子番号	79
原子量	197.20
密度	19.3
蒸発	1063
蒸発温度範囲	1200 ~ 1600
蒸発源	W、Mo

2-6 まとめ

本章では、スパッタリング法の原理と、試料作製に用いたスパッタリング装置の説明、熱処理に用いた酸化炉の説明および抵抗加熱蒸着装置について述べた。

本研究における、作製したサンプルの条件については、第 4 章 4-1 で詳しく述べるものとする。

第 3 章

レーザラマン分光法による評価

3-1 はじめに

現在、半導体を評価する方法は数々考え出され、実用化に至っている。そしてどれも広く、あらゆる評価法を複合して評価している。その理由は、それぞれの評価方法には一長一短があり、利点・欠点をそれぞれ補いあって評価が行われている。そして複合的に評価していくことで、より正確な評価を行うことができる。逆にいえば、それら長所・短所を踏まえた上で評価方法を決定しないことには、得るべき情報が得られないことにもなりかねない。それを防ぐためには、その評価法の原理を理解することが重要である。またそれは、得た情報を正確に分析する上でも欠かすことのできないものである。

そこでこの章では本研究の目的やその意義を理解する上において重要である評価方法について、その原理や特徴を簡単に説明する。はじめにラマン分光法について述べる。続いてラマン散乱の基礎理論を述べ、応力と歪みの評価について述べる。次ではその関係について述べる。また、1 次光学フォノン振動数への応力の影響について述べ、最後に本研究で使用した測定系を示す。

3-2 ラマン分光法

ある物質にある周波数を持った光を入射した場合、その散乱光の中にはその物質固有の周波数だけ変化した成分が含まれることが、1928 年インドの科学者である C.V.Raman によって発見された[2]。この効果をラマン効果と呼び、これを応用して物質の評価を行う評価法をラマン分光法と呼ぶ。ラマン分光法は当初化学の分野でその有用性が確かめられ、その後、半導体の評価にも使われるようになった。その様々な利点ゆえに広く半導体の評価に応用されるようになった。

ラマン効果をわかりやすく示したものを図 3.1 に示す[3]。この図は物質内における励起機構である、フォノン(phonon)、プラズモン(plasmon)、ポラリトン(polariton)及びそれらの結合モードによって、物質に入射した光子(photon)が非弾性散乱を受け、その際に生じる散乱光の中に散乱要因となった励起に対応した、入射光とは異なる周波数成分が含まれるということを表している。これを直感的に理解すると、入射したフォ

この周波数が物質中のフォノンなどの励起機構によって、振幅変調(amplitude modulation : AM)を受けてその側波帯が発生する減少であるといえる。そしてこのようにして生じた様々な周波数成分を分光器により分光して測定することによって、結晶の対称性、面方位、キャリア密度、不純物、表面及び界面の状態、温度、物質に印加されている応力などといった情報を得ることができる。これらの情報とそれに対応する励起についてまとめたものを図 3.2 に示す[3]。

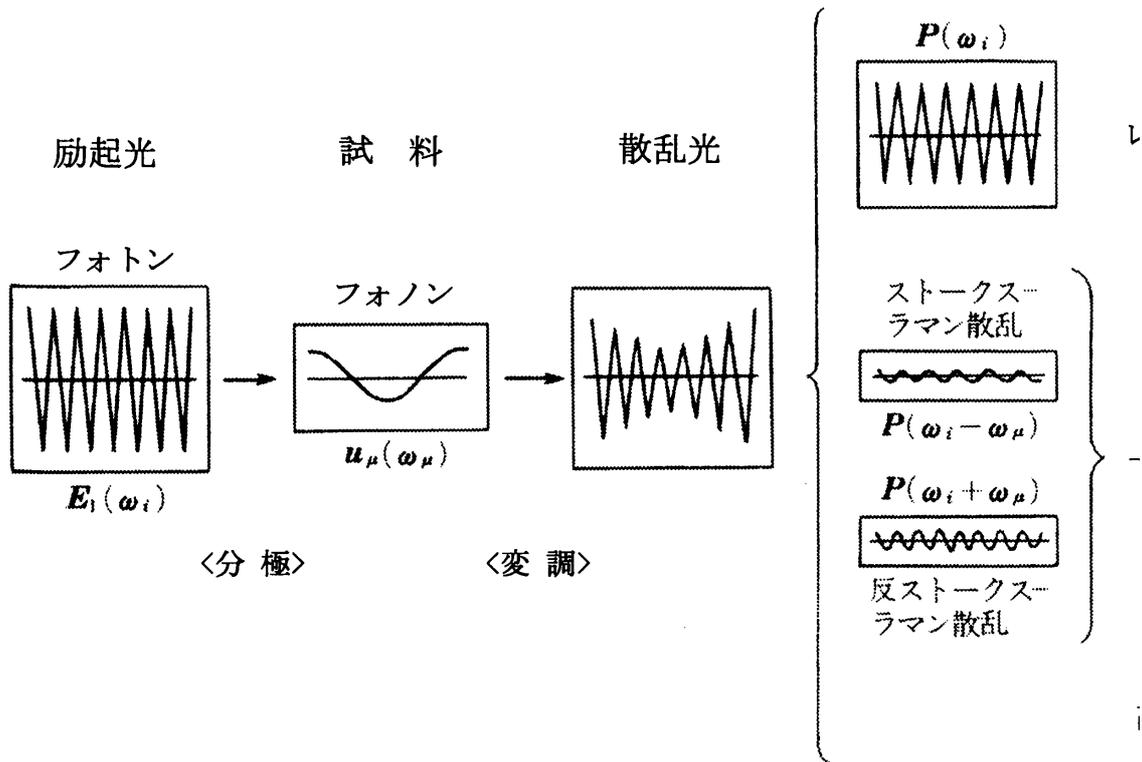


図 3.1 ラマン分光法の概念図

現在半導体の評価にラマン分光法を使う場合には光源としてレーザーを使うのが一般的である。これは半導体からのラマン散乱光が微弱であるため、高出力且つ高い単色性を持った光を得ることができるレーザーを用いることによって、散乱光の強度およびその波数精度を向上させることが可能なためである。このような方法を特にレーザーラマン分光法と呼んでいる。本論文の場合、特に断らない限り、ラマン分光法と記述する。ラマン分光法ではプローブとして光を用いるため様々な利点が挙げられる。次にいくつか列挙する。

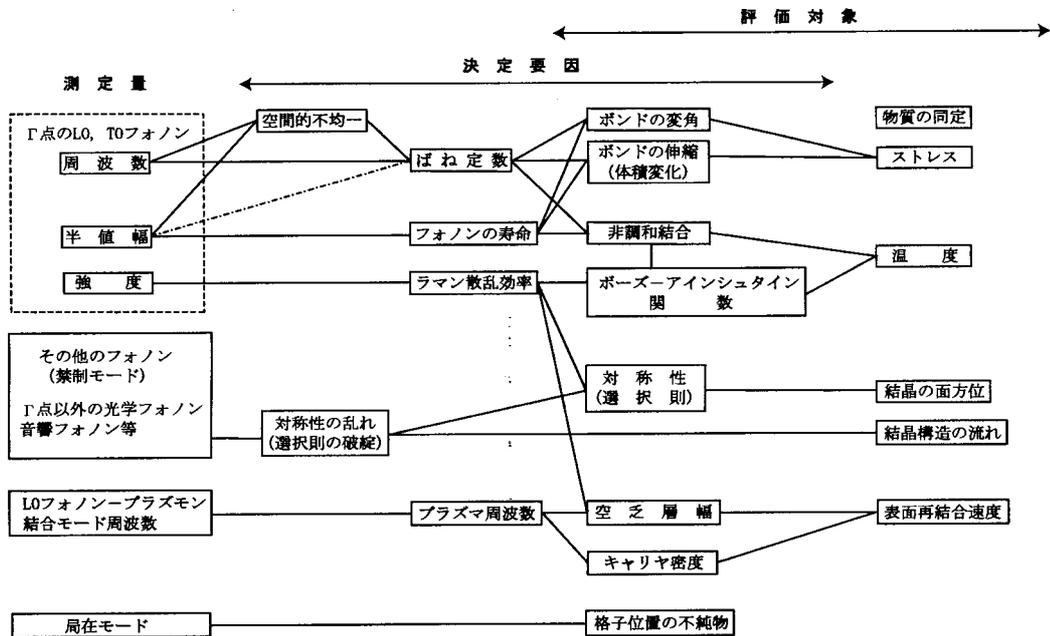


図 3.2 ラマン分光法によって測定できる量とそれらを決定している要因および評価対象の例

- ・ 室温、大気圧下での測定が可能である
- ・ 非破壊、非接触の測定が可能である
- ・ 入射光の径を変化させることによって空間分解測定が可能である。特に顕微鏡を利用した顕微ラマン分光装置を用いることによって 1 μm オーダーでの空間分解能が得られる
- ・ 励起光の波長を変化させることにより、深さ方向のプロファイルを取ることが可能である。これは励起光の波長によって試料に進入する深さが異なることによって測定が可能となる。

3-3 ラマン散乱の基礎理論

ラマン散乱についてはその古典論および量子論における理論から応用にいたるまで様々研究されており、それらは数々の書籍[3][5]や解説記事[6][7]などで述べられている。ここでは古典論における結晶中でのラマン散乱の理論を簡単に説明する。

電磁気学において、光は Maxwell 方程式の周期解として得られる電磁波として表される。したがって任意の電磁波は次の形で示される平面波の重ね合わせとして表すことができる。

$$E = E_0 \exp\{i(\omega t - k * r)\} \quad (3.1)$$

$$H = H_0 \exp\{i(\omega t - k * r)\} \quad (3.2)$$

ここで E と H は観測時間 t において観測時間 r に電磁波が作る電場と磁場を表し、 E_0 と H_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 ω は角周波数、 k は波数ベクトルである。波数ベクトル k は平面波の進行方向を向いており、 k と電場 E および磁場 H とはそれぞれがお互いに直交している。また、波数ベクトルの大きさ k は、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (3.3)$$

で与えられる。ただし、このとき λ および ν はそれぞれ平面波の波長と周波数を表しており、 c は光速である。Maxwell 方程式から分かるように E と H とは互いに独立ではなく、式(3.1)および式(3.2)で表される電磁波は 2 つのベクトル k と E_0 を与えれば一意的に決定される。したがってここからは電場 E のみを考慮することにする。またベクトル E_0 を、次式のように振幅 E_0 とベクトル e の積で表す。

$$E_0 = eE_0 \quad (3.4)$$

ここでベクトル e は偏光ベクトルと呼ばれる単位ベクトルである。

結晶における光の産卵とはモード k_i 、 e_i の電磁波が結晶中の分子との相互作用によって異なるモード k_s 、 e_s の電磁波に変換される過程である。今、結晶に光が入射した際に、この励起光によって結晶中に励起された電場 E_i は次のように表すことができる。

$$E_i = e_i E_{i0} \exp\{i(\omega_i t - k_i * R)\} \quad (3.5)$$

結晶に電場がかかると結晶中の電子分布がごくわずかに変化するため、結晶内に双極子モーメントが誘起される。これを分極と呼ぶが、これは電場が十分に弱いときは電場に比例し、分極 P は、

$$P = \alpha E_i \quad (3.6)$$

と表すことができる。ここで P および E_i は共にベクトルであるので、 α は 3 行 3 列の行列式となる。このとき α は分極テンソルと呼ばれ次のように表される。

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

しかしながら、この電子分極率 α は一般には原子の瞬時的な位置に依存したものである。今、原子の振動を基準振動(normal vibration)で表すとき、基準振動による結晶内の μ 番目の原子の変位を基準座標(normal coordinates) u_μ および適当な振幅 A_μ を用いて表すと、

$$u_\mu = A_\mu \exp\{\pm i(\omega_\mu t - k_\mu * r)\} \quad (3.8)$$

となり α の各成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho, \sigma = x, y, z$) は u_μ によって次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 u_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mu' \alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 u_{\mu} u'_{\mu'} + \dots \quad (3.9)$$

ここにおいて、 $\alpha_{\rho\sigma}^0$ は平衡位置における電子分極率テンソルの各成分の値を意味しており、 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0$ および $\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0$ は、

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_{\mu}} \right)_0 \quad (3.10)$$

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_{\mu} \partial u'_{\mu'}} \right)_0 \quad (3.11)$$

で与えられる。ここで、 $()_0$ は原子の平衡位置における値を取ることを意味している。式(3.9)を式(3.6)に代入すると分極 P は、

$$P = \alpha^0 e_i E_{i0} \exp\{i(\omega_i t - k_i * r)\} + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 e_i A_{\mu} E_{i0} \exp[i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (k_i \pm k_{\mu}) * r\}] + \dots \quad (3.12)$$

と表される。このとき散乱光による電場 E_s は分極 P によって引き起こされ、これを、

$$E_s = e_s E_{s0} \exp[i(\omega_s t - k_s * r)] \quad (3.13)$$

のように表したとすると式(3.12)の各項から散乱光の周波数成分 (ω_s) および波数成分 (k_s) の中に励起光の成分以外の周波数成分 ($\omega_{\mu}, \omega'_{\mu}, \dots$) および波数成分 (k_{μ}, k'_{μ}, \dots) が含まれていることが分かる。これをまとめると、以下ようになる。

$$\text{(第 1 項からの散乱光):} \quad \omega_s = \omega_i, k_s = k_i \quad (3.14a)$$

$$\text{(第 2 項からの散乱光):} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu}, k_s = k_i \pm k_{\mu} \quad (3.14b)$$

$$\text{(第 3 項からの散乱光):} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega'_{\mu}, k_s = k_i \pm k_{\mu} \pm k'_{\mu} \quad (3.14c)$$

一般に塩化ナトリウム構造やダイヤモンド構造のように基本格子に 2 個の原子が含まれる構造を持つ結晶においては、フォノンが音響的 (acoustic) 分枝と光学的 (optical) 分枝に分散することが知られているが、ここにおいて μ が音響フォノンに対応したものであれば、これをブリリュアン (Brillouin) 散乱と呼び、光学フォノンに対応したものであればラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱に対応する場合を考えると、式(3.14a)はエネルギー変化の無い 0 次の散乱でレイリー (Rayleigh) 散乱と呼ばれる。そして、式(3.14b)は励起光に 1 個のフォノンが作用した散乱光を示しており、1 次ラマン散乱と呼ばれる。また、式(3.14c)は 2 個のフォノンが関与した 2 次のラマン散乱を示している。同様に考えると、以下高次のラマン散乱が存在することが分かる。今、1 次のラマン散乱のうちでフォノンによって低エネルギー側にシフトした周波数成分 ($\omega_i - \omega_{\mu}$) を持つ散乱光をストークス (Stokes) 光と呼び、高エネルギー側にシフトした成分 ($\omega_i + \omega_{\mu}$) を持つ散乱光をアンチストークス (anti-Stokes) 光と呼ぶ。

3-4 結晶の対称性とラマン散乱

一般に結晶には対称性が存在することが知られているが、それは空間群と呼ばれる群によって記述される。空間群とは、結晶における規則構造の構成単位自身内における対象操作と、構成単位を空間的に移動させて他の構成単位に重ね合わせる対象操作の組み合わせによって構成された群である。後者は並進群と呼ばれ、結晶の周期性に基づく並進対象に由来する並進対象操作の構成する群であり、前者は並進群を不変部分群としたときの空間群の因子群であり、結晶の点群と呼ばれ、これは結晶の基本的構成単位であるブラベー(Bravais)格子の対称性を反映する群である。詳しくはラマン散乱の専門書[5]などに説明を委ねるが、結晶におけるラマン散乱の選択則は、これら対称性に起因していることが分かっている。以下にこれを簡単に説明する。

結晶内の μ 番目の原子の変位による電子分極率テンソル α は、式(3.8)および式(3.9)より

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 A_{\mu} \exp\{\pm i(\omega_{\mu}t - k_{\mu} * r)\} + \dots \quad (3.15)$$

与えられることはすでに述べたが、この式は結晶内の周期運動する分極率の時間変化を表していることは容易に理解できよう。この式(3.15)における第1項目の α^0 は原子の平衡位置における分極率テンソルであり、これはラマン散乱には寄与していない。しかしながら、第2項目以降は励起光およびフォノンによって励起された分極率テンソルで、ラマン散乱に関与している。そこで、ラマン散乱に寄与している第2項目以降の項について結晶の対称性に関して考慮すると、例えば第2項目において、原子の基準振動モードを示す $\exp\{\pm i(\omega_{\mu}t - k_{\mu} * r)\}$ という周期性を与える部分に、周期性に基づく結晶の対称性が反映されており、結晶における原子の平衡位置(ブラベー格子の格子点)におけるフォノンによって励起された分極率テンソルを示す α_{μ}^0 のテンソル部分に、ブラベー格子の持つ対称性が反映していることが分かる。したがって、ラマン散乱が結晶の対称性によってその選択則を持つことが理解できる。

さらに1次、2次、 \dots ラマン散乱の選択則を与えるテンソル $\alpha_{\mu}^0, \alpha_{\mu\mu'}^0, \dots$ をそれぞれ1次、2次 \dots ラマンテンソルと呼ぶが、これらは今述べたように結晶の対称性その結晶の持つ基準振動の対称性によって決定される。事実それらは群論的に32種の結晶族について調べられている。

また、ラマン散乱光強度 I は、入射光および散乱光と

$$I \propto |e_i * R * e_s|^2 \quad (3.16)$$

の関係にある。ただし R はラマンテンソルである。したがって、これがラマン散乱の選択

則を表していることが分かる。

3-5 ラマン分光法による応力と歪みの評価

式(3.14b)で示したように、1次ラマン散乱によって観測される周波数変化分(ω_{μ})は、その結晶の持つフォノンの周波数に等しい。また、式(3.6)を用いるときに利用したように結晶を原子鎖モデルで考えると、結晶のフォノンの周波数はそのバネ定数と密接な関係があることが理解できる。また、そのバネ定数は結晶に加えられている歪みによって変化することが知られており、これは直感的には、結晶内の格子間距離が変化することにより、その間をつないでいるバネが変化し、そのバネ定数も変化したと考えることができる。結晶のバネ定数が変化するとそのフォノンの振動数も変化し、その結果としてラマン散乱で得られるフォノンの周波数も変化することが理解できる。逆に考えると、ラマン散乱における周波数シフトには歪みに応じた変化が見られることになり、これを利用すれば、フォノンの周波数変化から歪みの量を見積もることが可能となる。

一般に歪みは結晶に応力が作用したときに発生する。当然のことながら、応力は結晶に対し3次元的に作用する。後から述べるが、応力および歪みはx、y、z軸方向に対してそれぞれ垂直な方向にも成分を持つ3行3列の2階のテンソルで表される。ところが、ラマン散乱の周波数シフトは1次元的な量であり、得られる値は1つである。したがって、そこから得られる応力もしくは歪みの量も1つでしかありえない。つまり、ここでは応力の9個の成分を、1次元的な量で表すことができるように仮定を立てなければならない。そのためには、観察しようとしている系にどのような応力が加わっているかを、妥当性を失うことなく考慮する必要がある。また、原子間のバネ定数は歪みによって変化するが、結晶においては歪みは応力によって加えられる。したがって、これらを正確に関係付けるためには、応力と歪みの関係を明確にしておく必要があり、以下では応力と歪みの関係およびラマン散乱光の周波数シフトから応力量および歪み量を求める方法について簡単に説明する。

3-6 応力と歪みの関係

ここではまず、ラマン散乱により結晶に加えられている応力および歪みを求める際に重要になるそれらの関係について述べる[8,9,10]。

今 x,y,z 空間内に結晶を配置したとする。ただし結晶は立方晶系、各軸はそれぞれ結晶の(100)(010)(001)方向とする。このとき、結晶における x 軸に垂直な面、つまり(x00)面に x、y、z 軸方向にかかる応力をそれぞれ $\tau_{xx}, \tau_{xy}, \tau_{xz}$ と定義する。また、同様に $\tau_{yx}, \tau_{yy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{zy}, \tau_{zz}$ を定義する。したがって、結晶全体に加えられている応力は、

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

で表され、これを応力テンソルと呼ぶ。このとき応力テンソルの対角要素である $\tau_u (l = x, y, z)$ は主応力もしくは垂直応力(normal stress)と呼ばれ各面の法線方向の力を表し、非対角要素 $\tau_{lm} (l \neq m; l, m = x, y, z)$ は角面内方向の力を表しており、ずれ応力あるいはせん断応力(shearing stress)と呼ばれる。ここでは主応力とせん断応力を区別するために、主応力を

$$\sigma_l = \tau_u \quad (3.19)$$

と表す。また、せん断応力には、

$$\tau_{lm} = \tau_{ml} \quad (3.20)$$

の関係があるために、応力テンソルは、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

と表されることになり、独立な成分は 6 個であることが分かる。

次に、歪みについて考える。今、物体内の点 $A(x, y, z)$ が外力などにより変形して、点 $A'(X, Y, Z)$ に移動したとする。ただし、このとき

$$X = x + u(x, y, z), Y = y + v(x, y, z), Z = z + \omega(x, y, z) \quad (3.22)$$

のように変位の x, y, z 軸方向成分を u, v, ω で表す。すると、歪みもテンソルで表され、

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) & \frac{\partial \omega}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & \frac{1}{2} \gamma_{xy} & \frac{1}{2} \gamma_{xz} \\ \frac{1}{2} \gamma_{xy} & \varepsilon_y & \frac{1}{2} \gamma_{yz} \\ \frac{1}{2} \gamma_{xz} & \frac{1}{2} \gamma_{yz} & \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

となる。これを歪みテンソルと呼び、このとき対角要素 ε_l を主歪みまたは垂直歪み(normal strain)といい、非対角要素 $\gamma_{lm} (l \neq m)$ をせん断歪み(shearing strain)という。また、歪みテンソルにおいても応力テンソルと同様に独立な成分は 6 個である。

応力および歪みの間に一義的な関係が成り立つ場合、その物体を弾性体というが、弾性体内部の 1 点において応力と歪みのそれぞれ独立な 6 個の値の間に、歪みが微小な場合には次のような線形関係が成り立つ。

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

これは、式の形からも理解できるようにフックの法則(Hooke's law)を表しており、一般化されたフックの法則といわれる。また、 $C_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ は弾性スティフネス定数 (elastic stiffness constants)と呼ばれ、これもまた 36 個すべてが独立なわけではなく、

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (3.25)$$

の関係がある。またダイヤモンド構造をもつ結晶のように x, y, z 軸まわりに $\frac{2\pi}{4}$ だけ回転させてもその対称性を失わないような 4 回対称性を持つ等方的な結晶に対しては、式 (3.24)は

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

で表され、独立な弾性スティフネス定数は 3 個である。このとき等方的な結晶に対しては、

$$-C_{11} + C_{12} + 2C_{44} = 0 \quad (3.27)$$

が成り立つ。

これまでは、歪み量から応力量を導き出す関係式であったが、逆に応力量から歪み量を導き出す関係式は、弾性コンプライアンス定数 (elastic compliance constants) s_{ij} を用いて、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

また、このとき弾性コンプライアンス定数は、

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad s_{12} = -\frac{\nu}{E}, \quad s_{44} = \frac{2(1+\nu)}{E} \quad (3.30)$$

で与えられる[9,11]。ただし、ここにおいて E はヤング率(Young's modulus)、 ν はポアソン比(Poisson's ratio)である。また、ここでは弾性スティフネス定数、弾性コンプライアンス定数は、ともに $c_{ij}, s_{ij}(i, j = 1, 2, \dots, 6)$ のような 2 次のテンソル量として示されているが、本来は応力 $\tau_{kl}(k, l = 1, 2, \dots, 6)$ と歪み $\gamma_{mn}(m, n = x, y, z)$ の関係を表す c_{klmn}, s_{mnlk} といった 4 次のテンソル量であることに注意しなければならない。

3-7 1 次光学フォノン振動数への応力の影響

ここでは結晶に応力が印加された際に、ラマン散乱より得られる 1 次光学フォノンの振動数がどのように変化するかを文献[12]に基づいて説明する。

これまで述べてきたような操作により、系に予想される応力の状態からその歪みテンソルを導出することができた。そこで GaAs などの閃亜鉛鉱像を持つ結晶中にゆがみが存在している場合の原子の運動方程式を求めると、波数ベクトル $k=0$ において、次のようになる[13]。

$$\bar{m}\ddot{u}_i = -\sum_k K_{ik}u_k = -\left(K_{ii}^{(0)}u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm}u_k \right) \quad (3.31)$$

$(i, k, l, m = x, y, z)$

ここにおいて、 \ddot{u}_i 波ユニットセル内の 2 つの原子の相対変位の i 成分であり、 \bar{m} は 2 つの原子の換算質量である。また、 η_{lm} は数学歪みと呼ばれる歪みであり、歪みテンソルの持つ対称性より、次のような関係がある。

$$\eta_{lm} = \eta_{ml} \quad (3.32)$$

また、これらと前出の歪みの表現 (ε, γ) との関係は式(3.32)の関係も考慮にいれて、

$$\begin{bmatrix} \eta_{xx} \\ \eta_{yy} \\ \eta_{zz} \\ \eta_{yz} \\ \eta_{zx} \\ \eta_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

で与えられる。さらに式(3.31)における、 K_{ik} は原子間を結合しているバネ定数であり、この式がバネ定数 K_{ik} を歪み η_{lm} で展開した際の 1 次の項まで書き表したものであることが理解できる。したがって、この式における $K_{ii}^{(0)}$ は歪みがない場合の実効バネ定数を表しており、この結晶における無歪みの場合のフォノンの振動数(角周波数)を

$\omega_0 [s^{-1}]$ とすると、

$$K_{ii}^{(0)} = \bar{m}\omega_0^2 \quad (3.34)$$

の関係式で表される。また、歪み η_{lm} によって変化するバネ定数の変化量は式(3.32)の関係も考慮にいれて、

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta^{ml} \quad (3.35)$$

で表される。ここにおいて $K_{iklm}^{(1)}$ には、

$$K_{iklm}^{(1)} = K_{lmik}^{(1)} = K_{kilm}^{(1)} = K_{lmki}^{(1)} \quad (3.36)$$

の関係が成立する。さらに、えっしょうの対象性により独立な変数が減少し、最終的には次のような3つの独立な成分に集約され、そのほかの成分は0である。

$$K_{1111}^{(1)} = K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = \bar{m}p \quad (3.37a)$$

$$K_{1122}^{(1)} = K_{2233}^{(1)} = K_{3311}^{(1)} = \bar{m}q \quad (3.37b)$$

$$K_{1212}^{(1)} = K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = \bar{m}r \quad (3.37c)$$

ここで、 p, q, r は変形ポテンシャル定数(deformation potential constants)と呼ばれるもので、歪みによってどの程度バネ定数が変化するかを示すものである。つまり、歪みによってどの程度フォノンの周波数が変化するかを示す値である。したがって、これらの関係式を式(3.13)に代入し、その運動方程式を解くことによって、歪みの加わった系におけるフォノンの周波数を求めることができる。今、歪みが加わった際の原子の変位はその角周波数を Ω とすると、式(3.8)と同様に、

$$u_i = A_i \exp(\pm i\Omega t) \quad (3.38)$$

と表される。ただし、ここにおいて前述のように $k=0$ である。したがって、これと式(3.34)を式(3.31)に代入すると、

$$-\bar{m}\Omega^2 u_i = -\left(\bar{m}\omega_0^2 u_i + \sum_{klm} K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} u_k \right) \quad (3.39)$$

隣、式(3.37)を考慮にいれると、この運動方程式は次の行列式を与える。

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + q(\eta_{yy} + \eta_{zz}) - \lambda & 2\eta_{xy} & 2\eta_{xz} \\ 2\eta_{xy} & p\eta_{yy} + q(\eta_{zz} + \eta_{xx}) - \lambda & 2\eta_{yz} \\ 2\eta_{xz} & 2\eta_{yz} & p\eta_{zz} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} \quad (3.40)$$

ただし、ここにおいて λ は

$$\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2 \quad (3.41)$$

で定義されている。また、 Ω と ω_0 の差は非常に小さいので、式(3.41)は

$$\begin{aligned} \lambda &= (\Omega + \omega_0)(\Omega - \omega_0) \\ &\approx 2\omega_0(\Omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (3.42)$$

と近似され、これを変形してつぎのように Ω を求めるのが一般的である。

$$\Omega \approx \omega_0 + \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (3.43)$$

前述したように、この Ω が歪みが存在する際のフォノンの周波数であり、式(3.40)の行列式の解が、歪みが存在する場合の1次光学フォノンの振動数を与えることがわかる。

ここからは具体的に応力によってどの程度フォノンの周波数が変化するかを求めることにする。先にも述べたように、ラマン分光法で測定した結果として得られる値は1つである。したがってそこから決定される値も1つである。そのため、結晶に加えられている応力が軸によって異なっている系($\sigma_x \neq \sigma_y$ など)のそれぞれの応力値を求めることは不可能である。しかしながら、それらの応力がそれぞれ同量の値を持つと仮定した場合($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ など)は、それらを決定することが可能となる。具体的に応力量を決定することのできる状態は、以下に示すような3通りのみである。

$$\begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

静水圧 二軸性応力 一軸性応力

たとえば、今結晶表面に二軸性の応力が加わっているとすると、その応力テンソルの各成分は

$$\begin{cases} \sigma_y = \sigma_z = \sigma \\ \sigma_x = \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0 \end{cases} \quad (3.44)$$

で与えられる。ただし、応力が圧縮性の場合は $\sigma < 0$ 、伸縮性の場合は $\sigma > 0$ の条件を満たす。また、このときの座標軸は前にも述べたように x, y, z 軸をそれぞれ

$\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$ 方向にとり、結晶表面を $\langle 100 \rangle$ 面にとる。これら応力テンソルの各成分を式(3.29)を用いて歪みテンソルの各成分に変換すると、それぞれ

$$\begin{cases} \varepsilon_x = 2s_{12}\sigma \\ \gamma_{yz} = \gamma_{zx} = \gamma_{xy} = 0 \\ \eta_y = \varepsilon_z = (s_{11} + s_{12})\sigma \end{cases} \quad (3.45)$$

で与えられる。したがって式(3.33)で表される歪みテンソルの表現を用いると

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \eta_{yz} = \eta_{zx} = \eta_{xy} = 0 \end{cases} \quad (3.46)$$

と書き改められる。これを式(3.40)に代入すると

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.47)$$

が得られ、さらに λ について解くと

$$\lambda = \begin{cases} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} = 2ps_{12}\sigma + 2q(s_{11} + s_{12})\sigma & (3.48a) \\ p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) = p(s_{11} + s_{12})\sigma + q(s_{11} + 3s_{12})\sigma & \text{(重解)} \quad (3.48b) \end{cases}$$

が得られる。したがって式(3.44)より

$$\Omega = \begin{cases} \omega_0 + \frac{\sigma}{2\omega_0} \{ ps_{12} + q(s_{11} + s_{12}) \} & (3.49a) \\ \omega_0 + \frac{\sigma}{2\omega_0} \{ p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12}) \} & \text{(重解)} \quad (3.49b) \end{cases}$$

が得られ、GaAsのように Γ 点でフォノンが3重に縮退しているような結晶に二軸性の応力を加えることにより、そのフォノンが分裂することが理解できる。また、応力が存在している場合と存在していない場合の光学フォノンの振動数差を $\Delta\Omega (= \Omega - \omega_0)$ とする

と、

$$\Delta\Omega = \begin{cases} \frac{\sigma}{\omega_0} \{ ps_{12} + q(s_{11} + s_{12}) \} & (3.50a) \\ \frac{\sigma}{2\omega_0} \{ p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12}) \} & \text{(重解)} \quad (3.50b) \end{cases}$$

の関係が成立することがわかる。さらにこれを変形することにより、応力量 σ は次のよう

な関係式で与えられることになる。

$$\sigma = \begin{cases} \frac{\omega_0 \Delta \Omega}{p s_{12} + q(s_{11} + s_{12})} & (3.51a) \\ \frac{2\omega_0 \Delta \Omega}{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})} \quad (\text{重解}) & (3.51b) \end{cases}$$

ここで結晶表面を(100)面としたことを鑑みると式(3.47)における x 軸方向が LO フォノンに対応し、y,z 軸方向が TO フォノンに対応することが理解できる。したがって、式(3.48)～式(3.51)においては、独立解が LO フォノンに対応し、重解のほうが TO フォノンに対応することがわかる。

さらに、式(3.51)に実際の値を代入することにする。本研究では Si および GaAs の評価を行っているため、両方について各定数を代入することにする。それらにおける弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数を表 3.1[12]と表 3.2[13]に示す。また、応力の加えられていない場合のフォノンの振動数(波数)を $\tilde{\nu}_0$ [cm⁻¹]とすると、後述するように本研究で得られたそれは Si が 520.00[cm⁻¹]であった。したがって、式(3.51a)は、応力が加えられた場合のフォノンの振動数を $\tilde{\nu}$ 、それらの差を $\Delta\tilde{\nu} (= \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ としたとき、

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(2\pi c \times \tilde{\nu}_0)(2\pi c \times \Delta\tilde{\nu}_{LO})}{p s_{12} + q(s_{11} + s_{12})} \\ &= -2.49 \times \Delta\tilde{\nu}_{LO} \quad [\times 10^8 N/m^2] \end{aligned} \quad (3.52a)$$

で与えられる。ただし c は光速である。また、同様に考えると式(3.51b)は

$$\sigma = -4.14 \times \Delta\tilde{\nu}_{TO} \quad [\times 10^8 N/m^2] \quad (3.52b)$$

で与えられることがわかる。

また、応力を加えられていない GaAs の振動数は 290.00cm⁻¹であった。したがって式(3.51a)は

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(2\pi c \times \tilde{\nu}_0)(2\pi c \times \Delta\tilde{\nu}_{LO})}{p s_{12} + q(s_{11} + s_{12})} \\ &= -13.9 \times \Delta\tilde{\nu}_{LO} \quad [\times 10^8 N/m^2] \end{aligned} \quad (3.52c)$$

同様に式(3.51b)は

$$\sigma = -3.82 \times \Delta\tilde{\nu}_{TO} \quad [\times 10^8 N/m^2] \quad (3.52d)$$

したがって、これらより結晶に圧縮方向の応力(前述したように $\sigma < 0$)が加えられた場

合には 1 次光学フォノンの振動数は高波数側へ変化し、逆に伸張性の応力(同様に $\sigma > 0$) が加えられたときには、原子間距離が縮まりその振動が拘束されることにより、振動に大きなエネルギーが必要になるために、エネルギーの大きい、高周波数側に変化し、逆に伸張性の応力が加わる場合には、周波数が低い方向に変化することが理解できる。またこのときの歪みの大きさは式(3.46)で与えられ、Si は

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ = -42.8 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (3.53a)$$

$$\begin{cases} \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ = 55.4 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (3.53b)$$

と求められ、GaAs は

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ = -0.73 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (3.53c)$$

$$\begin{cases} \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ = 0.735 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (3.53d)$$

と求められる。したがって、これより結晶の 100 表面に 010、001 方向に応力を加えた場合、010、001 の両方向には応力と同じ向きの歪みが生じ、表面と垂直の 100 方向には応力の性質とは逆方向の歪みが生ずることが理解できる。つまり、結晶表面に二軸性の伸張応力を加えた場合には、表面と平行の両方向には伸張性の、表面とは垂直の方向には圧縮性の歪みが生じることになる。

表 3.1 Si の弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数[12]

弾性コンプライアンス定数	
[$\times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$]	
s_{11}	76.8
s_{12}	-21.4
s_{44}	126.0
変形ポテンシャル定数	
[$\times 10^{28} \text{ sec}^{-2}$]	
p	-1.2
q	-1.8
r	-0.63

表 3.2 GaAs の弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数[13]

弾性コンプライアンス定数	
[$\times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{ dyne}$]	
s_{11}	1.18
s_{12}	-0.365
変形ポテンシャル定数	
[$\times 10^{28} \text{ sec}^{-2}$]	
p	-0.703
q	-0.763
r	-0.061

3-8 顕微鏡ラマン分光装置

図 3-8 に本研究で使用した顕微ラマン分光装置の模式図を示す。光源には、アルゴンイオンレーザの 514.5 nm の輝線を用いた。分光器に導入されたレーザは、はじめにレーザバンドパスフィルタによって、514.5 nm 以外の成分が除去される。そして 2 つの対物レンズによって、平行なビームとなる。そして 2 つのミラーで、ノッチフィルタに到達したビームは反射して、顕微鏡の光学系に導入される。ノッチフィルタはこの角度ではミラーとして働く。顕微鏡内に導入されたレーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対物レンズを通して試料に照射される。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラによって、レーザの焦点位置の確認や、試料表面を見て任意の場所を測定することができる。顕微鏡には対物レンズが 4 つあり、20 倍、50 倍、100 倍、250 倍となっており、これを変えることにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。対物レンズ 50 倍が標準設定となっており、このときのビーム径は数 μm である。試料で反射したレーザは、同じ光路で分光器に戻る。ここではじめにノッチフィルタに到達するが、ノッチフィルタとレーザが、この角度であると反射せず、レーザは通過する。このとき、レーザの、波長である 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー光は、除去され、ラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、グレーティングにより分光される。グレーティングは 2 つあり、2400 本/mm と 1800 本/mm である。グレーティングの溝数が多いと分解能が上がる(1.3 倍)が、固定モードで測定できる領域が小さく(0.75 倍)なる。またグレーティングの位置を制御するモーターにエンコーダ付きステッピングモーターを採用しているため、グレーティングの位置精度は通常のモーターより格段に向上している。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え、CCD 検出器で光学的信号を検出される。検出器にはマルチチャンネル型ディテクタ

ーを採用することにより、最短 1/100 秒で S/N 比の高い測定が可能となっている。検出された信号は、PC によって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。

測定には RENISHAW 社製のマッピングステージを使用し、モニターを見ながら x 方向、y 方向それぞれ $1\mu\text{m}$ の精度で試料を載せたステージを動かすことが可能である。

また、波数精度は測定したスペクトルを GRAMS ソフトウェア上でカーブフィット (curve fit) することで、同一箇所を 10 回測定した時 0.01cm^{-1} という精度の高い分解能が得られた。今回の測定には 100 倍の対物レンズを使用し、その時の空間分解能は $1\mu\text{m}$ である。

3-9 まとめ

本章では、ラマン分光法の原理と特徴、ならびに試料の評価に用いた顕微ラマン分光装置の説明について述べてきた。また、ラマン分光法を用いることによって得られたスペクトルのシフト量から、応力および歪み量を求める過程についても述べてきた。

実際の値を代入し計算した結果および考察については次章以降で詳しく述べる。

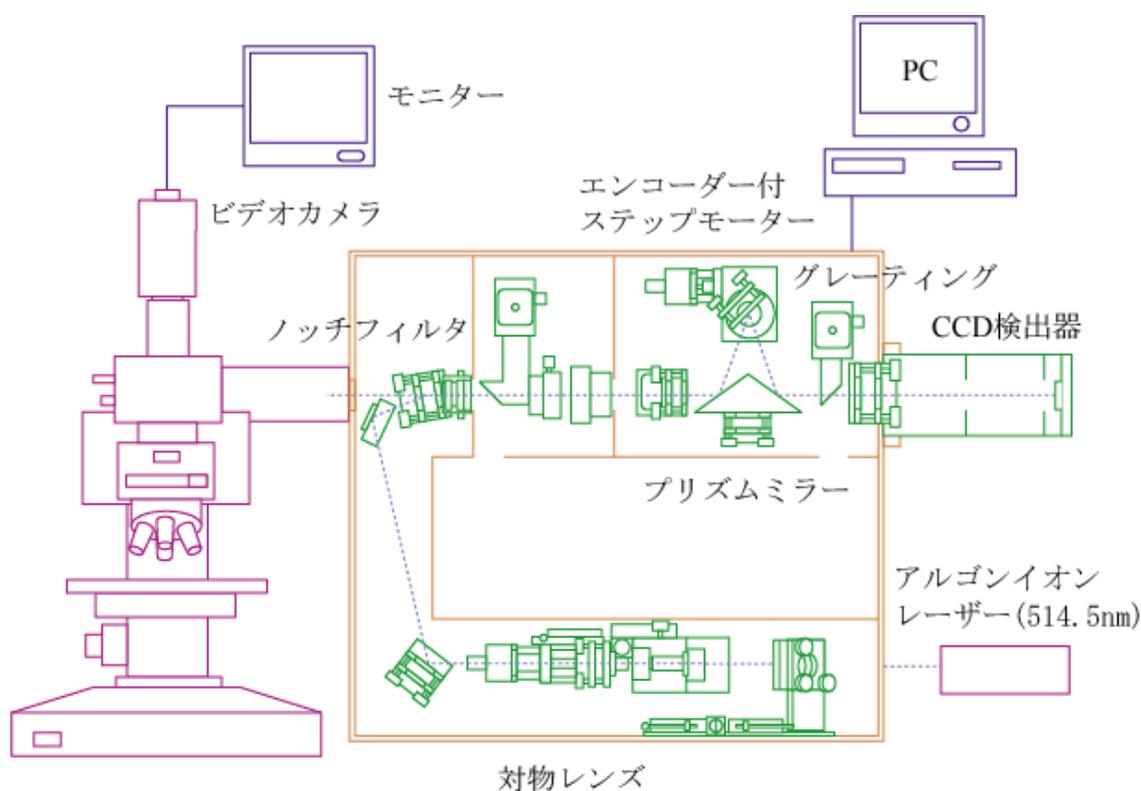


図 3-3 顕微ラマン分光装置の模式図

第 4 章

誘電体膜を有する半導体中の応力分布の評価

4-1 はじめに

本章では、第 2 章で述べたスパッタリング装置を用いて作製した試料について、第 3 章で述べたラマン分光法を用い評価した結果と考察について述べる。

4-2 試料作製条件

試料には、基板に Si および GaAs を半導体洗浄液(セミコクリーン)、メタノール、イソプロパノール中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄器を用い洗浄を行った後、スパッタリング法を用いて SiO₂ または Si₃N₄ を堆積させた試料について評価を行った。RF やチャンバー内圧力、ガス流量などの条件について表 4-2-1 に示す。さらに同条件で洗浄、スパッタリング法によって薄膜を体積させた試料を、酸化炉を用いて熱処理を施した。その際、熱処理時間に関しては、酸化炉内の温度が熱処理温度に到達するまでの加熱時間、および基板を取り出し可能な温度に下がるまでの冷却時間を含むものとする。また、石英管内には、窒素を 200sccm 流しながら、窒素雰囲気中で熱処理を行った。その時の熱処理条件について表 4-2-2 で示す。その後、蒸着装置を用い、半導体表面に Au(金)を蒸着させた部分周辺についても同様の測定を行った。

今回の研究ではより大きな応力を発生させるために、膜厚や熱処理時間を通常よりも多く取っている。

表 4-2-1 試料作製条件

ターゲット	SiO ₂		Si ₃ N ₄	
	Si	GaAs	Si	GaAs
基板	Si	GaAs	Si	GaAs
成長温度()	500	300	500	300
RF(W)	50	50	50	50
ガス流量(sccm)	Ar:5 O ₂ :10	Ar:5 O ₂ :10	Ar:5 N ₂ :20	Ar:5 N ₂ :20
圧力(Pa)	1	1	1	1
時間(min)	30	30	30	30

表 4-2-2 熱処理条件

ターゲット	SiO ₂		Si ₃ N ₄	
基板	Si	GaAs	Si	GaAs
アニール温度()	800	500	800	500
アニール時間(h)	9	7	9	7
チャンバー内ガス	窒素雰囲気中			

4-3 Si 基板での応力の挙動

ここでは、Si 基板上にスパッタリング法によって堆積した誘電体膜との境界でのラマンシフトとそこから見積もられる応力値、および金属との境界における応力の挙動について述べる。縦軸にラマンシフトから計算で見積もられる応力値、横軸に測定位置をプロットしてある。(引張応力が作用する時、ラマンシフトが低波数側にシフトすることに対応して、ここでは引張り応力を下向きにとっている。)図 4.1 のモデル図に示すように基板と薄膜の境界面を 0 μm とし、+ 方向が、薄膜の堆積している側とする。測定は顕微ラマン分光装置を用い、空間分解能と同じ 1 μm 間隔で測定を行った。

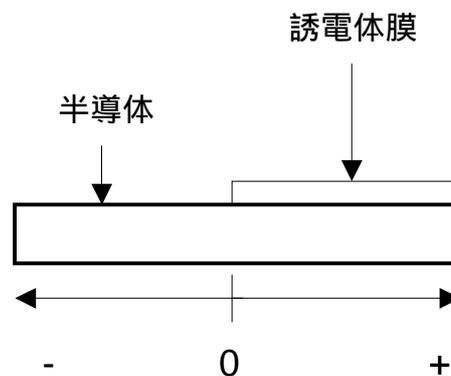


図 4.1 端部付近のモデル図

4-3-1 SiO₂/Si

図 4.2 に SiO₂/Si における応力の挙動を示す。

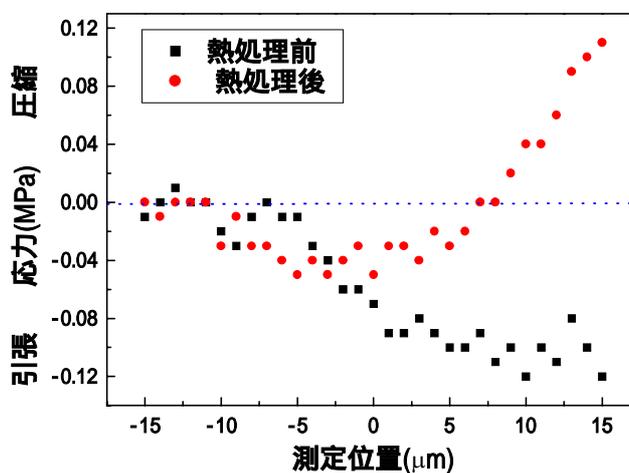


図 4.2 SiO₂/Si 境界面でのラマンシフトと応力の挙動

熱処理前では -5 μm から基板に引張応力が働いていた。

また熱処理後は、基板表面では -10 μm のところまで引張応力が働いており、その後応力は働いていなかった。薄膜直下では 7 μm のところに引張応力が働いており、その後は圧縮応力が働いていた。

4-3-2 Si₃N₄

次に Si₃N₄/Si 端部付近における応力のグラフを図 4.3 に示す。熱処理前では基板表面には応力はなく、薄膜直下には圧縮応力が発生していた。

熱処理後は基板表面 -5 μm まで応力の残留が見られ、薄膜直下では熱処理前とは逆向きの引っ張り応力が発生していた。

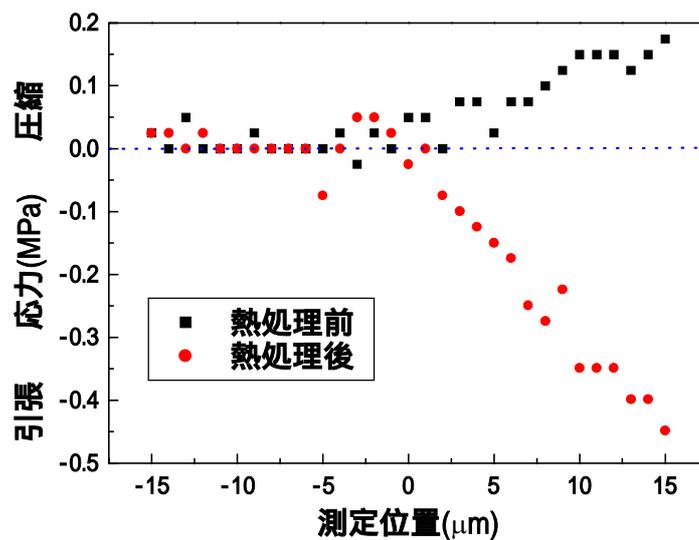


図 4.3 Si₃N₄/Si でのラマンシフトと応力の挙動

次に、熱処理後の試料に真空蒸着法を用いて基板表面に Au を蒸着した部分周辺についてのラマンスペクトルを図 4.4 に示す。Au 直下の応力は Si のラマンスペクトルが検出されなかったため測定することが出来なかった。金蒸着を施した部分から離れるとともに応力の緩和が見られる。また -3 μm で応力はほぼ発生しておらず、その手前では大きな引張応力が発生している。

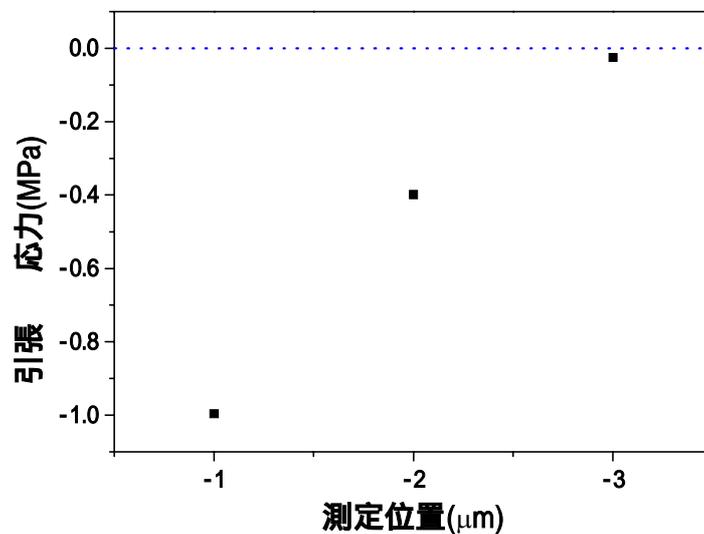


図 4.4 Au 蒸着周辺部のラマンシフトと応力の挙動

4-4 GaAs 基板での応力の挙動

ここでは、GaAs 基板に SiO_2 および Si_3N_4 をスパッタリング法を用いて堆積させた場合の応力の挙動について述べる。また、熱処理後の GaAs 基板と金属との境界における応力の挙動について述べる。

4-4-1 SiO_2

図 4.5 に SiO_2/GaAs 端部付近における応力の挙動のグラフを示す。熱処理前では基板全体に圧縮応力が働いていた。薄膜直下では若干応力低下している様子が観測された。また、熱処理後は全体に応力の緩和が見られ、薄膜直下では引張応力が働いており、薄膜直下では圧縮応力が観測された。

4-4-2 Si_3N_4

図 4.6 に $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ 端部付近における応力の挙動のグラフを示す。熱処理前は先ほどと同様に全体が圧縮応力を受けていた。この試料は、熱処理後薄膜が一部剥離してしまった。測定は剥離していない部分を測定した。熱処理後は全体に応力の緩和が働き、圧縮応力の値が小さくなった。

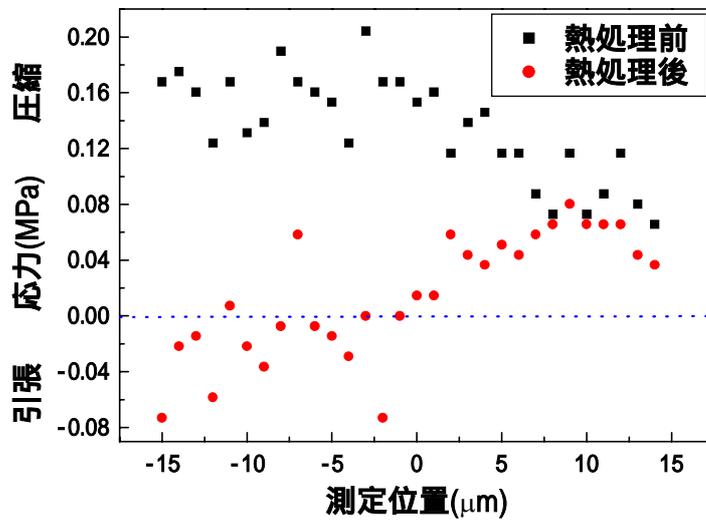


図 4.5 SiO₂/GaAs でのラマンシフトと応力の挙動

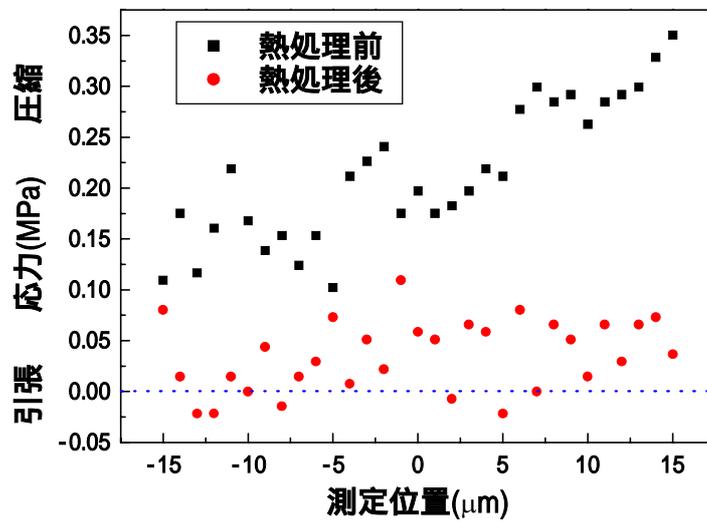


図 4.6 Si₃N₄/GaAs でのラマンシフトと応力の挙動

図 4.7 に熱処理後の GaAs 基板に Au を蒸着した周辺部における応力の挙動のグラフを示す。Au 直下の応力は Si のラマンスペクトルが検出されなかったため測定することが出来なかった。Si のときと同様に Au が蒸着されている部分を 0 とし、そこから $1\mu\text{m}$ ごとに測定を行った。こちらも $-3\mu\text{m}$ で基板に働いている応力はほとんど 0 となった。その間では非常に大きな圧縮応力が基板に対して働いていることがわかった。

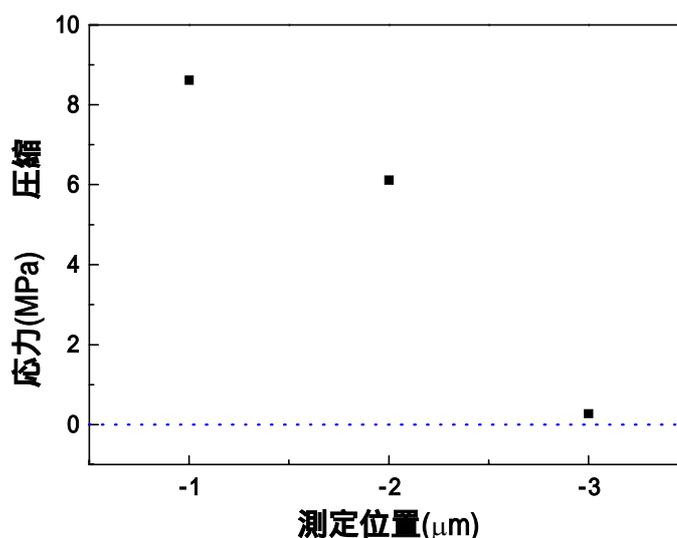


図 4.7 Au 蒸着周辺部のラマンシフトと応力の挙動

4-5 結果と考察

Si 基板では薄膜直下に働く応力の向きが熱処理前と熱処理後で反対の結果となった。スパッタリングによって堆積させた熱処理前の SiO_2 薄膜直下には引張応力が発生し、 Si_3N_4 薄膜直下には圧縮応力が働くことが知られている[18]。また、熱処理後では SiO_2 薄膜直下には圧縮応力が働き、 Si_3N_4 薄膜直下には引張応力が働いていることがわかった。このときの応力の挙動は CVD で薄膜を堆積させたときと同じ結果である[14]。

Si 基板の片面に膜が作られると、シリコンと膜の物理的性質の違いに起因して室温ではバイメタル的な弾性変形が起きる。 SiO_2 は Si よりも熱膨張係数が一桁小さいため、Si 側に圧縮応力が加わるように彎曲する。この弾性変形のモデル図を図 4.8 に示す。また各物質における熱膨張係数およびヤング率、ポアソン比を表 4-5-1 に示す。

表 4-5-1 各物質における弾性的パラメーター

	Si	SiO ₂	Si ₃ N ₄	GaAs	Au
熱膨張係数	3.34X10 ⁻⁶	0.55X10 ⁻⁶	3.4X10 ⁻⁶	5.7X10 ⁻⁶	14.2X10 ⁻⁶
ヤング率(10 ¹¹ N/m ²)	1.7	0.7	2.6	0.86	0.77
ポアソン比	0.28	0.2	0.27	0.55	0.42

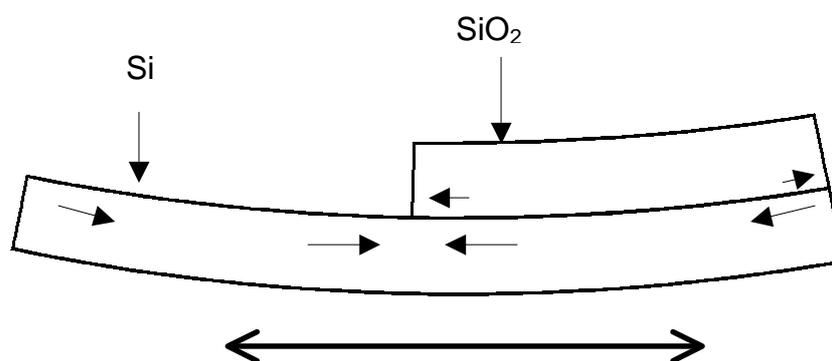


図 4.8 SiO₂/Si におけるバイメタル的弾性変形のモデル図

熱処理後では基板表面に SiO₂/Si 端部より10 μ m のところまで残留応力が観測された。この点については、考えられる要素がいくつかあり、SiO₂ 中の酸素が Si 内に拡散したため、もしくはスパッタリング法で薄膜を堆積させる際に、基板を押さえておくつめ部分と基板との間に隙間が生じ、本来薄膜が堆積していないはずの部分にも薄膜が堆積したためではないかと考えられる。

また、このときのバイメタル的な弾性変形を示す方程式として、

$$\sigma(T_{ox}) - \sigma(T_m) = (\alpha[Si] - \alpha[SiO_2]) \frac{E_f}{1-\nu} (T_m - T_{ox}) \quad 4.1$$

が求められている[18]。ここで T_{ox} は酸化温度、 T_m は測定温度、 $\alpha[Si], \alpha[SiO_2]$ は Si と

SiO₂ の熱膨張係数、 E_f と ν は SiO₂ 膜のヤング率とポアソン比を示す。以上で論じたの

は室温における膜応力あるいは膜エッジに作用する応力である。

式 4.1 を用い表 4-5-1 に示された種々の物質におけるポアソン比や熱膨張係数およびヤング率の値を代入することで膜エッジに作用する応力の値を算出することができる。

Si_3N_4 は熱処理前には圧縮応力が働き、熱処理後は引張応力が大きく働いていた。また、基板表面 $5\mu\text{m}$ のところまで残留応力が観測された。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 端部付近で発生した応力の緩和のため基板表面に薄膜直下で発生した応力と逆方向の応力が残留したと思われる。熱膨張係数はシリコンとほぼ同じであり、膜中の応力は膜形成時に生じると考えられているが、現在のところ基板との物理的性質の違いに起因しない応力(真性応力と呼ばれている)の発生機構は明らかになっていない。この真性応力に起因して膜エッジから転移が発生する[19][20]。この転移により発生した応力が観測されたのではないかと考えている。

また今回研究を行っていないが、実際の集積回路設計では Si_3N_4 と Si との間に SiO_2 膜を挿入し $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の 2 層膜にすることで、 Si_3N_4 に発生する応力の緩和を図っている(LOCOS 構造)。

Si 基板に Au を蒸着した周辺部では、Au から $3\mu\text{m}$ のところで応力が緩和され、その手前のところでは引張応力が発生していた。熱膨張係数の違いにより、Si 側に引張応力が働くように基板が彎曲したためと考えられる。

GaAs 基板では熱処理前に全体が圧縮応力を受けていた。スパッタリング時に受けた基板の損傷による応力ではないかと考える。また熱処理後は、基板全体に応力の緩和が見られた。基板表面は熱処理時における GaAs 表面における As の蒸発により応力の緩和が起きたものと思われる。

SiO_2 膜では圧縮応力が緩和されず残留していた。 SiO_2 膜では熱処理中に Ga が SiO_2 膜内に拡散することが知られており[16]、そのため応力が残留したものと思われる。

また Si_3N_4 薄膜では基板表面と同等の応力が緩和されていた。今回作成した薄膜は、熱処理後薄膜が剥離してしまったためこのような結果になったものと思われる。

GaAs 基板上に Au を蒸着させた周辺部については、Si と同様に Au より $3\mu\text{m}$ のところで応力は緩和されており、その手前では非常に大きな圧縮応力が観測された。Au は密着性が悪く、GaAs と比較的低い温度で GaAs と反応し相互拡散する[21]ことが知られており、このことと今回の測定結果との間に、何らかの因果関係があるものと思われる。今回 GaAs 基板における応力の挙動について明確な結果が得られず、有効なモデル図の構築まで至らなかった。

第 5 章

総括

今回、Si 基板および GaAs 基板にスパッタリング法を用いて SiO₂、また Si₃N₄ を堆積させた。また同じ条件で薄膜を堆積させた試料について、窒素雰囲気中で熱処理を施した。さらに、熱処理を施した試料の基板表面に金を蒸着させた。これらの試料の誘電体膜 / 薄膜端部付近および、基板表面 / 金属端部付近について顕微レーザーラマン分光法を用いてラマンスペクトルのシフト量から応力を見積もり、応力の挙動について評価を行った。

Si 基板に SiO₂ をスパッタリングによって堆積させ、その堆積させた薄膜直下の基板には引張応力が発生していた。また、Si₃N₄ をスパッタリングによって堆積させた薄膜直下の基板には圧縮応力が観測された。この結果はスパッタリングによって発生することが知られている。その後 SiO₂ を堆積させた試料を熱処理することによって薄膜直下の基板に圧縮応力が観測された。熱膨張係数は Si のほうが一桁大きいいため、SiO₂ が凹になるように湾曲し、Si に圧縮応力が働いたものと思われる。このとき、基板表面 10 μ m のところまで残留応力が観測された。薄膜 / 基板端部における SiO₂ 中の O₂ の拡散によるものと考えられる。

Si₃N₄ は熱処理によって薄膜直下の基板には引張応力が観測された。熱処理によって結晶性の回復が見られたためであると思われる。このとき、基板表面 5 μ m のところまで残留応力が観測された。通常 SiO₂ を Si₃N₄ と Si の間に挿入し Si₃N₄ エッジに働く応力の緩和を図っている (LOCOS 構造) が今回直接 Si 基板に Si₃N₄ を堆積させたために基板表面まで応力が残留したものと考えられる。

Au 蒸着周辺部では 2 μ m のところまで引張応力が働いていた。Si と Au の熱膨張係数は Au の熱膨張係数のほうが大きいので、Si に引張応力が働くように基板が彎曲したためと思われる。

GaAs 基板はスパッタリングにより基板全体に圧縮応力が働き、結晶構造に大きな乱れが生じた。熱処理後は基板全体が応力の緩和を受けたが、薄膜直下では圧縮応力の残留が見られた。薄膜が As 蒸発を防ぐキャップになったためと思われる。基板表面では GaAs 基板表面における As の蒸発により応力の緩和が観測されたものと思われる。しかしながら薄膜 / 基板境界面における方向性は得られず、有効なモデル図の構築には至らなかった。

熱処理後の基板表面に Au を蒸着した周辺部では 2 μ m のところまで圧縮応力が働いていた。Au 蒸着時の熱により多量の As の蒸発が観測された。また Au と GaAs は比

較的低い温度で反応し、相互拡散するため、これらのことが今回の測定結果と何らかの因果関係があるものと思われる。

参考文献

- [1] 伊藤忠,東博純,野田正治 「ラマン分光法による LSI の局所応力の解析」, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.29 No.4(1994.12)
- [2] C. V. Raman, Indian J. Phys. 2, 387(1928)
- [3] 河東田隆, 「レーザラマン分光法による半導体評価」, 東京大学出版会, (1988)
- [4] D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics (76th edition)", CRC Press, (1995)
- [5] 濱口宏夫, 平川暁子, 「日本分光学会測定法シリーズ 17『ラマン分光法』」(学会出版センター)
- [6] 河東田隆, 中村友二, 応用物理
- [7] 中島信一, 三石明善, 応用物理 53, 588(1984)
- [8] 寺沢徳雄, 「物理テキストシリーズ7『振動と波動』」(岩波書店)
- [9] 小林繁夫, 近藤恭平, 「工学基礎講座7『弾性力学』」(培風館)
- [10] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics (7th edition)" (Wiley)
- [11] 水野正夫, 「材料力学大要」(養賢堂)
- [12] E. Anastassakis, A. Pinczuk and E. Burstein, Solid State Commun. 8,133(1970)
- [13] F. Cerderira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev.B5, 580(1972)
- [14] 角野浩二 「半導体の結晶欠陥制御の科学と技術 シリコン編」
- [15] Ludmila Eckertova 著, 井上泰宣, 鎌田喜一郎, 濱崎勝義, 共訳 「薄膜物性入門」(内田老鶴園)
- [16] 生駒俊明, 河東田隆, 長谷川文夫「ガリウムヒ素」(丸善)
- [17] H.B.Kim, G.G.Sweeney, T.M.S.Heng, GaAs and Related Compounds Inst. Phys. Conf. Ser., 24, 307 (1975)
- [18] Tamura, M., Sunami, H. : Generation of dislocations induced by chemical vapor deposited Si₃N₄ films on silicon, Jpn. J. Appl. Phys., 11 : 1097, 1972
- [19] Hu, S. M. : Film-edge-induced stress in silicon substrates, Appl. Phys. Lett, 32 :5, 1978
- [20] Bohg, A., Gaid, A. K. : Influence of film stress and thermal oxidation on the generation of dislocations in silicon, Appl. Phys. Lett., 33 : 895, 1978
- [21] H. B. Kim, G. G. Sweeney, T. M. S. Heng, GaAs and Related Compounds Inst. Phys. Conf. Ser., 24, 307. 1975
- [22] 小林春洋 「スパッタ薄膜 基礎と応用」 日刊工業新聞社

謝辞

本研究は高知工科大学工学部電子・光システム工学科河東田 隆教授の指導の下に行われたものである。河東田教授には学部4年時より、3年間という期間の中で数多くの暖かい御指導を賜りました。この経験は今後の人生で必ず役に立つものであると確信しています。厚く御礼申し上げます。

同学科の西田 謙助手には、本研究の解析における適切なる御助言と御討論をいただきました。また、ノウハウから実験結果の解析に至るまで幅広い範囲の御指導をいただきました。本当にありがとうございます。

河東田研究室の赤木 敏和氏、上條 富士太氏の両氏には熱酸化炉における正しい指導をしていただきました。

また、熊谷 耕一氏、白川 宰氏、松岡 学氏にはスパッタリング装置における正しい指導や装置における疑問に答えていただきました。

寺西 正臣氏には顕微ラマン分光装置における疑問や研究に対する適切な助言をいただきました。

白方健氏、杉野友紀氏には、本研究の遂行にあたり様々な形で手伝っていただきました。

以上河東田研究室の方々には、惜しめない協力をしていただき心より感謝します。

本研究の遂行にあたりまして、以上の方々以外にも多くの方に直接間接の御指導と御協力をいただきました。最後になりましたが、ここに心より感謝の意を表します。