

博士論文

低温イオン注入によって化合物半導体表面に形成される

セル状構造の成長機構の解明と構造制御

2004年3月

高知工科大学 大学院 工学研究科

基盤工学専攻

新田 紀子

「低温イオン注入によって化合物半導体表面に形成される
セル状構造の成長機構の解明と構造制御」

目次

第1章	緒言	1
1-1	エネルギー粒子-物質相互作用の歴史	2
1-2	イオン注入による損傷形成とその回復	4
1-2-1	損傷形成	4
1-2-2	点欠陥の回復	5
1-2-3	半導体の損傷形成とその回復	6
1-2-3-1	GaAsの損傷形成と回復	6
1-2-3-2	GaSbおよびInSbの損傷形成	7
1-3	本研究で取り組む課題と論文の構成	8
第2章	特異な表面欠陥構造とその形成機構の提案	15
2-1	序	15
2-2	実験方法	16
2-3	実験結果	17
2-3-1	TEM 観察	17
2-3-2	EDX で求めた局所組成	18
2-3-3	表面 SEM 像	19
2-3-4	表面欠陥構造の詳細な解析	19
2-4	考察	19
2-4-1	表面欠陥構造	19
2-4-2	表面欠陥構造の形成機構	20
2-5	結論	22
第3章	形成機構の検証	33
3-1	序	33
3-2	実験方法	34
3-3	実験結果	34
3-3-1	低温注入	34

3-3-2	室温注入依存	36
3-4	考察	37
3-4-1	セル状構造形成機構	37
3-4-2	欠陥形成の初期	40
3-4-3	アモルファス化	41
3-4-4	セル状構造形成モデル	42
3-5	結論	43
第4章	熱アニールによる結晶性の回復	61
4-1	序	61
4-2	実験方法	62
4-3	実験結果	62
4-3-1	X線回折	62
4-3-2	表面 SEM 観察	63
4-3-4	断面 TEM 観察	63
4-4	考察	63
4-5	結論	66
第5章	InSb 表面に形成されるセル状構造	74
5-1	序	74
5-2	実験方法	74
5-3	実験結果および考察	75
5-3-1	表面 SEM 観察	75
5-3-2	断面 TEM 観察	75
5-3-3	EDX 解析結果	76
5-3-4	注入層の特徴	76
5-3-5	GaSb イオン注入との比較	77
5-3-6	変形量の注入量依存	77
5-5	結論	78
第6章	微細構造形成法の提案と実験	87
6-1	序	87
6-2	新しい微細構造形成法の提案	88

6-2-1	微細構造形成法の提案	88
6-2-2	FIB の加工精度	89
6-2-3	イオン注入による点欠陥の形成とポイド形成	89
6-2-4	微細構造形成時の最適温度	90
6-3	微細構造作製の試み 1	90
6-3-1	実験方法	90
6-3-2	実験結果および考察	91
6-4	微細構造作製の試み 2	91
6-4-1	実験方法	91
6-4-2	実験結果および考察	91
6-5	結論	92
第7章	新しい系の探索	109
7-1	序	109
7-2	実験方法	110
7-3	実験結果	110
7-3-1	FIB を用いたイオン注入	110
7-3-2	低温イオン注入	111
7-4	考察	111
7-4-1	形成機構を支配する因子について	111
7-4-2	セル状構造形成の可能性に関する考察	111
7-5	結論	114
第8章	総括	125
付録		128
参考文献		129
本研究に関する研究業績		134
謝辞		138

第1章 緒言

本研究はイオン注入による化合物半導体のアモルファス化とその回復過程を調べることから出発した。途中、低温で注入した GaSb 表面に特異なセル状構造が形成されることを見出した。これは物性研究として興味ある現象であるだけでなく、ナノテクノロジーへの応用の可能性があることに気付き再検討した。そして基礎的な物性研究に加え、初歩的ではあるが応用研究に一步踏み出した。この論文はそれらの成果をまとめたものであり、次の内容が含まれる。

- (1) 構造の発見とその詳細な解析
- (2) 形成機構の解明
- (3) セル状構造の回復の試み
- (4) InSb の研究
- (5) ナノファブリケーションへの応用
- (6) 新しい系の探索

上記(1)-(4)は、TEM(透過型電子顕微鏡)観察を主たる実験手法として、イオン注入による化合物半導体 GaSb、InSb 表面の欠陥形成と回復を、格子欠陥論の見地から研究したものである。その結果、これらの化合物半導体に形成されるセル状構造は、イオン照射によって導入された点欠陥(=原子空孔と格子間原子)の挙動に支配されていることが明らかになった。(5)および(6)はこの成果にも基づいた発展的研究である。明らかにされた点欠陥の挙動に人為的に制限を加えることによって、規則的な極微細構造を作製することを試みている。さらに著者は、同様な現象を求めて他の系の探索をはじめた。本論文にはその第一報が報告されている。これらの研究では FIB(集束イオンビーム)を主要なツールとして付け加えた。

以下、本章では、イオン照射研究と応用の歴史的な流れを概観した後、イオン照射損傷形成とその回復現象についてレビューする。最後に本研究の課題と論文の構成について述べる。

1-1 エネルギー粒子-物質相互作用の歴史

エネルギー粒子と物質との相互作用に関する研究の歴史は、1911年 Rutherford の線散乱実験に遡る。以来、核物理実験分野では多くの研究がなされてきたが、材料科学分野では 1940 年までは、ほとんど見るべき研究はない。大戦中の 1942 年いわゆる Fermi 原子炉が臨界に達し、Wigner によって原子炉材料の照射損傷の重要性が予言される。これ以後、秘密裡にはあるが米国ではマンハッタン計画のもとで加速器を使った材料照射研究の蓄積がなされている。1950 年ごろから、照射を利用して材料、特に金属中の点欠陥およびそれらの 2 次欠陥に関する研究が活発になり、1960-1970 年代格子欠陥 (Lattice defect) という研究分野が最も活発となる。この間損傷の形成機構そのものについても理解が進む。1952 年カスケード損傷を取り扱った Kinchin-Pease 模型¹⁾が発表され、単純化されているがその簡便さの故に今でも使われている。1963 年には、Lindhard らによって、照射効果量一般について広範な適用ができる理論が発表された²⁾。この理論解析は Davies によるアイソトープを使ったイオン注入実験の結果³⁾とよく一致しており、その後広く利用されるようになる。

前世紀中葉は、半導体が材料として存在をはじめた時でもある。この発達とあわせて(むしろ少し遅れて)、加速イオンを打ち込むことによって半導体表面の電気物性を制御する技術が開発されてきた。いわゆるイオン注入法であり、現在の半導体デバイス製造において価電子制御を行う必要不可欠なプロセス技術である。

このイオン注入法が半導体デバイス開発に意識して利用されたのは、今からほぼ半世紀ほどまえの 1952 年、ベル研究所の Ohl の実験である⁴⁾。当時ダイオードはいまだ点接触型であり、その動作・性能は不安定であり、Si 点接触型ダイオードの特性改善にこれを利用している。彼が用いたイオン種は気体元素 H、He、N、Ar であり、特性改善はおそらく注入によって導入された欠陥の働きによるものであったと考えられる。価電子制御は 1955 年 Cussins (英) によって初めて試みられた⁵⁾。彼は B を含むさまざまなイオンを Ge に打ち込み p 型の伝導を得ているが、アクセプターとして働くのは Ge 表面の欠陥であって、注入されたイオンによるのではないと結論している。

1954 年、Schockley は、“Forming Semoiconductive Devices by Ionic Bombardment”と題する特許を申請して、イオン注入を利用した pn 接合作製法を提案している⁶⁾。ここには、現在の pn 接合作製プロセスそのものが表されているが、残念ながら、半導体デバイスプレーナ技術の発達そのものが遅れ、この特許は効力を発揮するにはいたらなかった。やや遅れて、Ohl、Mayer、渡辺・西澤の特許申請がなされている⁷⁻⁹⁾。

1960 年代に入ると、イオン注入を利用して放射線検出器、pn 接合、発光ダイオード、

太陽電池などの試作がなされる¹⁰⁻¹⁴⁾。アメリカにおいては 1965 年代中期には、オークリッジ国立研究所などをはじめとする原子核物理関連の研究所がイオン注入に関心を示し、同じころカリフォルニア工科大学やスタンフォード大学も力を入れるようになる。

日本においても、1960 年代中期のアメリカの動きにさして遅れることなく、国家的プロジェクトがはじまった。1968 年からの新技術開発事業団のイオン注入技術開発プロジェクト、1969 年からの通産省補助金による電気 5 社による共同研究、これら二つのプロジェクトの進展により、70 年代初頭にはイオン注入法の生産現場への導入が進み、不純物ドーピング法として熱拡散法に完全に取って代わる。1970 年代末になって、高速演算デバイスへの期待から化合物半導体に関心が持たれるようになるのと、ただちに GaAs を中心にイオン注入法の応用が図られる。

半導体デバイスにおけるドーピングプロセスで、ほとんど完全といって良い成果を治めたイオン注入法であるが、他の分野への応用もなされている。そのひとつは表面物性の改質である。たとえば、金属表面にイオン注入することによって、表面に新しい相を形成し、耐食性の向上が図られる。最近超微粒子作製にイオン注入がよく利用される。たとえばサファイア中に Si を注入した後熱処理を行って、この中に Si あるいは SiO₂ の微粒子を作り、発光素子の可能性を探る、あるいはまた磁性微粒子を作って、特別な磁気特性を発現させようとする試みが活発になされている。

イオン注入ではないが、FIB (Focused Ion Beam = 集束イオンビーム) は加速イオンの利用として、もっとも成功したもののひとつである。イオンビームを良く絞り、狙った場所を正確に削るものである。また、W や C の有機ガスを分解し、その場所に正確に堆積させることができる。1970 年代末ヒューズ社の R.L. Seliger が液体金属イオン源を利用すると 0.1 μm 程度の加工が可能であることを示した¹⁵⁾。以来 FIB は、大きな関心呼び、半導体分野への応用を中心とした研究がなされてきた。最初、半導体マスクの修正に開発されたが、続いて実際の IC 配線の不具合をチップ上で修正できるようにされた。さらに、TEM あるいは SEM とのコンビネーションで IC 不良部の解析に使われるようになっていく。最近ナノテクノロジーの領域でマイクロマシンの部品作製、ナノマニピュレーションとの組み合わせなど、半導体分野以外での利用も顕著である。現在 FIB のイオンビーム径は 5 nm、位置決め精度は 0.5 nm まで進んでいる。

1-2 イオン注入による損傷形成とその回復

1-2-1 損傷形成

1 個のイオンが固体に照射された時、原子核および電子との衝突を繰り返しつつ、そのエネルギーを固体に伝達しやがて静止する。これを衝突カスケードといい、Fig. 1-1 はこれを模式的に示すものである。エネルギーを失う機構として、電子励起、イオン化、ターゲット原子の核との衝突がある。前 2 つの機構は、衝突する相手が電子であり、その質量はイオン質量 M の $1/2000M$ 以下と小さいため、入射粒子の運動方向はほとんど変わらない。

ターゲット原子核との衝突では、受け渡されるエネルギーが、ある臨界値 E_d (これははじき出し閾値と呼ばれ、物質の種類とターゲット原子に固有) より大きければ、その原子は、格子位置からはじき出され、原子空孔が残される。はじき出された原子は、もし運動エネルギーが小さければ、衝突を繰り返した後、格子間原子として固体内のどこかに停止する。はじき出された原子がもし十分大きなエネルギーを持っていれば、他のターゲット原子核と衝突し、これをはじき出す。この過程で原子空孔 1 個ができると格子間原子が 1 個できるため、この対はフレンケル対と呼ばれる。

通常のイオン注入の場合入射粒子のエネルギーは、はじき出し閾値の 1000 倍以上あるため、1 回の衝突で失うエネルギーはごく一部であり、衝突を繰り返した後停止する。以上のような過程を通して、入射粒子の持っていたエネルギーは、ターゲット固体に移されるが、最終的にはこれらの大部分は熱となる。カスケード損傷領域には、注入原子とかなり高密度の原子空孔および格子間原子が残される。

これは、電子線照射等質量の小さい粒子照射の考え方に基づいた欠陥形成の図式である。重イオン照射の場合、衝突断面積が大きいため、変位を起こす衝突と次の衝突までの平均距離はイオンエネルギーの低下とともに小さくなり、やがて原子間隔以下になる。Brinkman はこのような場合、集合的な衝突現象が生じ、原子が変位するとして Fig. 1-2 のようなモデルを考えた¹⁶⁾。これは変位スパイクと呼ばれる。このような場合、イオンの飛跡に沿ってすべての原子がはじき飛ばされ、中心部に空孔、周辺部に格子間原子ができる。

実際の衝突現象はずっと複雑である。1 個のイオンによって、数千個のフレンケル対が限られた領域の中に形成されるので、カスケード損傷の中での点欠陥の相互作用がある。さらに絶対零度でないため、欠陥移動も生じ、そのため原子空孔と格子間原子の合体・消滅および、それぞれの集合体の形成も起きる。また、ここまでは 1 個のイオンが注入される事象について見てきたが、実際には高密度にイオン注入される。半導体ドーピングの

場合、注入量は 10^{15} ions/cm² のオーダーであり、平均して 3×3 の表面に 1 個のイオンが打ち込まれることになる。一つのカスケードの大きさは数 100 程度あり、カスケードは幾重にも重なる。

このため、実際の損傷構造は、ターゲット材料によって、あるいは温度、イオン種、注入量等の注入条件によってちがってくる。金属の場合、格子間原子および原子空孔の欠陥移動度は大きく室温では、これらが集合してループ、積層欠陥四面体、ポイドなどの 2 次欠陥を作る。原子炉中で重照射された金属に、プリスタリングやポイドスウェリングが生じるが、これらの多くは He ガスの影響を受けていると考えられている。その他、合金では組成偏析、析出など、照射前の組織とは異なったものが現われる場合があるが、マトリックスの非晶質化というようなドラスティックな変化はない。

1-2-2 点欠陥の回復

照射によって形成された点欠陥の移動は、注入領域の欠陥構造たとえばアモルファス構造の形成およびその回復を大きく左右する。

金属中の点欠陥の回復過程は 5 つの主要なステージからなる。これを模式的に Fig. 1-3 に示す¹⁷⁾。T_m はその金属の融点(絶対温度)である。しかしその機構については、1955 年ごろから約 20 年間の激しい議論があり、その結果、現在では次の解釈が確立されている。

- Stage : 初期はフレンケル対の消滅、後期は格子間原子の移動
- Stage : 不純物 - 格子間原子対の解離、格子間原子クラスターの消滅・成長
- Stage : 空孔の移動
- Stage : 不純物などの影響
- Stage : 自己拡散による回復

この同定により、金属に関しては、中性子照射、イオン注入後の点欠陥および 2 次欠陥の挙動に関して詳細な議論が可能になった。

半導体の場合、単純な点欠陥であっても、荷電状態によって何種類かの異なる幾何学的形態をとりうる。また、欠陥の荷電状態によって、その電子的挙動も違ってくる。このため、半導体の格子欠陥挙動は大変複雑なものとなる。

Si 半導体の点欠陥およびそれらの複合体に関しては、ESR 実験によってかなり詳細になっている。これについては石野の著書によくまとめられている¹⁸⁾。空孔に関する欠陥だ

けでも 30 種類を越えるので、ここでは、それらを取り上げないが、真性の格子間原子は極低温でも動くと考えられている。また、単一空格子点は 170 K で移動するが、これらは複合体を作ると室温以上でも安定である。

化合物半導体の場合、欠陥の種類は元素半導体よりはるかに多く、しかも Si で力を発揮した ESR があまり有力でなく、現在のところ確実な知見は少ない。 - 化合物半導体の回復については、Eisen によってまとめられたものがある¹⁹⁾。Figure 1-4 には低温で電子線照射した InSb の等時回復曲線³¹⁾を示しているが、GaAs、GaSb、InSb も同様の挙動を示す。5 つのステージがあり、それらの中心温度は Table 1²⁰⁾にまとめられている。InSb に関する Eisen の実験では、 と は、近接したフレンケル対の消滅によるものだと解釈されている。 と は、もう少し遠くに離れていた対の再結合、 は、格子間原子と原子空孔のランダムな再結合消滅過程ではないかと推測している Table 1 から、GaSb および InSb の点欠陥の回復は GaAs よりはかなり速いと言える(低温で生じる)。

1-2-3 半導体の損傷形成とその回復

1-2-2 で述べたように、半導体の場合、金属と違って形成された欠陥(特に原子空孔)の移動度は室温以下では小さい。そのため、カスケードが重なった領域では、格子不整の蓄積が進み、その結果、もはや結晶性の認められないアモルファス層が形成される。一般的にこの図式は広く認められているが、この結論が得られたのは主として Si および GaAs に関する研究の結果であり、すべての半導体にそのまま適用できない。ここでは、もっとも代表的な - 化合物半導体 GaAs、そして本研究が対象としている GaSb、InSb について、損傷形成とその回復を概観する。

1-2-3-1 GaAs の損傷形成と回復

イオン注入による GaAs の損傷形成に対する理解は概ね 1980 年代中期には確立された。その過程は元素半導体 Si とほぼ同じである。イオン飛程のまわりに高密度欠陥領域(非晶質クラスター)が形成され、注入量の増加とともに、これらが重なり合い、最終的には表面から連続したアモルファス層が形成される。このようなメカニズムを考えるとアモルファス化する条件は概ね、すべてのターゲット原子 1 個あたりにデポジットされたエネルギーがある値(閾値)を超えたとき、とされている。しかしながら、この閾値には、報告者によって差異があり²¹⁻²³⁾、アモルファス化のメカニズムはそれほど単純ではない可能性がうかがえる。例えば 1990 年 Taniwaki^{18, 19)}等は GaAs のアモルファス層の形成は、必ずしも注入によ

る損傷エネルギーだけで決まるものではなく、結晶/アモルファス界面のストレスの寄与も無視できないことを示している。

熱アニールによるアモルファス層の回復は、Si や Ge と同様、固相エピタキシャル成長である。しかしながら Si や Ge の場合、結晶性の回復は 1 段階で生じるが(それぞれ 400 , 590)、GaAs には 2 段階ある²⁶⁾。最初の段階(150 200)ではエピタキシャル成長し、第 2 段階(400 ~)で微小欠陥が回復するとしている。2 元系である化合物半導体の場合、注入によるストイキオメトリのずれ、アンチサイト欠陥の存在等により、マイクロツイン形成など欠陥挙動が複雑で、完全な結晶性の回復とドーパント活性化のためには、800 以上の熱アニールが必要とされている。

1-2-3-2 GaSb および InSb の損傷形成

GaSb および InSb のイオン注入挙動では異質であり、Si や GaAs では見られない現象がしばしば観察されている。これらの系に関しては、1957 年おそらくは照射損傷への関心から行われた Kleitman と Yearian²⁷⁾による先駆的な重水素照射実験があるが、本格的な研究は 1970 年代後期からソ連邦の研究者によって進められている。このことは、GaAs のイオン注入研究が、1970 年代末以降アメリカを中心としてなされたことと比較して興味深い。1990 年代に入って Callec(仏)の TEM 研究があらわれる。ここでは、本研究以前の知見について整理しておこう。ソ連邦の研究者の仕事については、1997 年の Myasnikov と Gerasimenko のレビュー²⁸⁾を参考にしたが、著者の判断する限り、これらのすべてが必ずしも信頼できる結果ではないことを断っておく。

イオン照射された GaSb と InSb の表面が盛り上がることは、1957 年の Kleitman と Yearian によって知られていた。彼らは 9 MeV の重水素を-130 以下で Ge、GaSb、InSb に照射し、GaSb と InSb の照射表面が盛り上がるのを観察した(Ge には変化がない)。同時に格子定数も 0.12% 増加している。この原因は格子欠陥によるものかもしれないと指摘している。

これ以後長い空白があり、1970 年代中期になってソ連邦では GaSb、InSb、など狭いバンドギャップをもつ III-V 族化合物半導体のイオンドーピングの研究がはじまる。1980 年代に入って、GaSb と InSb の swelling に関心が向けられる。1980-1990 年代はじめまでの GaSb および InSb に関する仕事は以下のように整理される²⁹⁻³⁶⁾。

[Danilov and Tulovchikov: InSb]照射された領域の盛り上がり高さ h はイオンエネルギー E 、注入量 D と次式の関係がある。

$$h \sim A \times E^n \times D^{2/3}$$

(ここに A はイオン質量に依存する定数であり、n はほぼ 1)

[Destefanis and Gailliard: InSb]注入された表面下に数 100 のポイドから成るスポンジ状組織ができる。これらのポイドは熱スパイクが局所的な過圧力を引き起こした結果、形成される。

[Maksimov, Pitirimova and Pavlov: InSb]注入中に Sb が解離し過剰 In が過剰に蓄積される。原子空孔が過飽和になった注入層に気孔ができる。過剰な In は気孔表面に移動し酸化され、InO の膜を作る。基板温度を上げた場合、気孔はできない。

[Alberts: InSb]160 keV Mg⁺を注入した場合、 5×10^{14} ions/cm² までは点欠陥は蓄積されない。原子空孔が安定な欠陥をつくるのと、点欠陥が生成される速度が平衡するのであろう。これ以上の注入量ではアモルファス化する。

[Pearson et al: GaSb]非晶質化した後の熱アニールで再結晶しない。これは酸素を巻き込んだためであろう。

[Callec et al: GaSb]swelling はポーラスな層が形成されたためである。ステップの高さはイオン種および注入量に依存しない。TEM 観察から、ポイドおよびマイクロツイン形成によって swelling が引き起こされると結論した。swelling が生じる前であれば、RTA (Rapid thermal annealing: 急速アニール)によって回復するが、これを越えると再結晶はうまくいかない。

[Gauneau et al: GaSb, InSb] 酸素は swelling に主要な役割を果たしていない。

[Lin et al: GaSb] 2 MeV-N⁺注入では、swelling は生じず、アモルファス化する。600 24 秒の RTA で再結晶する。

これらの結果は相矛盾することも多い。1970 年以後のおおざっぱな流れとしては、まず GaSb と InSb に関する異常な原因はスパッタ効果や酸化等、注入に伴う副次的効果が起因されると推定される。その後、ポイド形成にその原因が求められるようになった。ポイド形成機構については気体の影響も考えられているが現在のところ不明である。

1-3 本研究で取り組む課題と論文の構成

前の二つの小節において、化合物半導体のイオン注入欠陥の形成と回復挙動について概観したが、その現象と機構についてはいまだ解明されているとは言い難い。大きな課題として以下の 3 点が残されている。

- (1) イオン注入による化合物半導体の非晶質化、熱アニールによる固相エピタキシャル

成長の図式は、ほとんど GaAs だけに関する研究によって確立されたものであり、必ずしもすべての化合物半導体に適用できるとは限らない。研究対象を広げ検証されるべきである。(実際 GaSb および InSb のイオン照射による欠陥形成過程において、異常な実験事実(膨張 = swelling)が現われ、この形成機構が説明できていない。原因はしばしば、酸化やスパッタなどに帰せられている。)

- (2) イオン注入という非平衡的手法のもとでは、新相の形成など新規現象の可能性もある。
- (3) GaAs のように、典型的な挙動をとる化合物半導体でさえ、そのアモルファス化の機構およびそれを支配する要因に検討の余地が残されている。通常、照射による直接的な原子の変位の蓄積により説明されるが、先に述べた応力の効果、原子組成比(ストイキオメトリ)のずれ、注入時の温度の効果(点欠陥の移動)などが無視できない可能性がある。

本研究は、まずは上記 3 点を意識して、化合物半導体イオン注入欠陥の形成過程の解明に取り組んだものである。そのために次の工夫を行っている。

- (1) 従来あまり関心が払われなかった化合物半導体を対象とする。
- (2) 半導体においてイオン照射は、p 型あるいは n 型不純物を添加するために利用されるのであり、通常イオン注入は室温かそれ以上の温度でなされる。そのためこれに関連する研究もまたほとんどの場合室温以上で行われる。しかし、低温に比べて室温では、注入によって形成された点欠陥の移動が引き起こされる可能性がある。その結果、点欠陥は準安定な状態に落ち込む。たとえばフレンケル対の消滅、あるいは空孔集合体など 2 次欠陥の形成につながる。この理由でイオン照射そのものの効果を観るためには、注入中の温度は低いほうが望ましい。
- (3) 2 元化合物半導体にイオンが注入されるとき、質量の大きい原子と小さい原子では、はじかれる効果がちがう。軽い原子は重い原子より遠くへ飛ばされ、その結果、深さによってストイキオメトリがずれてきて、欠陥形成およびその回復の挙動に影響を与える可能性がある。この効果を見やすくするためには、ターゲットとして原子質量比の大きく異なるものを選び、注入イオンとして重いものを選ぶ方が良い。

上記理由によって、対象とする化合物半導体として GaSb および InSb を選び、これを低温に保持して Sn イオンを注入し、欠陥構造の形成とその回復を、主として透過電子顕微鏡による組織観察によって調べた。第 2-5 章はその成果である。

第 2 章では、低温でイオン注入した GaSb 表面に特異な欠陥構造 (= セル状構造) を見出

したことを報告し、形状、組成、結晶構造についてその詳細な解析を行っている。さらに、その形成機構として、注入によって形成された点欠陥の挙動によるモデルを提案している。

第 3 章では、実験および半定量的解析によりこのモデルを検証するとともに、モデルの精密化を行っている。

第 4 章では、セル状構造の熱アニールによる回復を試みている。

第 5 章は InSb に関する結果である。

本研究ではさらに一步踏み込んで、発展的研究を行った。ここで見出した現象は、過飽和に導入された点欠陥の自己組織化的挙動によるものである。形成されるセル状構造は、そのサイズが 50 nm のオーダーであり、従来の電子デバイスプロセスのスケール (= サブナノ) より、1 桁小さい。著者はこれをナノファブリケーションに応用することを考え、実際に試みた。さらに、この現象の探索に踏み込んだ。

第 6 章は、新しい微細構造形成法の提案と FIB (集束イオンビーム) を利用した実験結果が述べられている。

第 7 章は、元素半導体および他の - 化合物半導体への探索である。

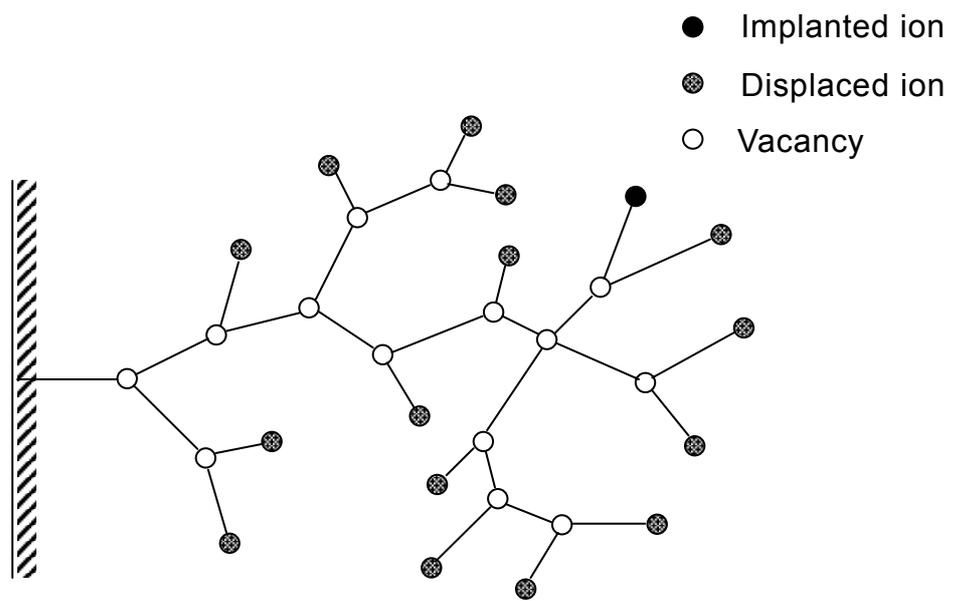


Fig. 1-1 Formation of defects by ion-implantation.

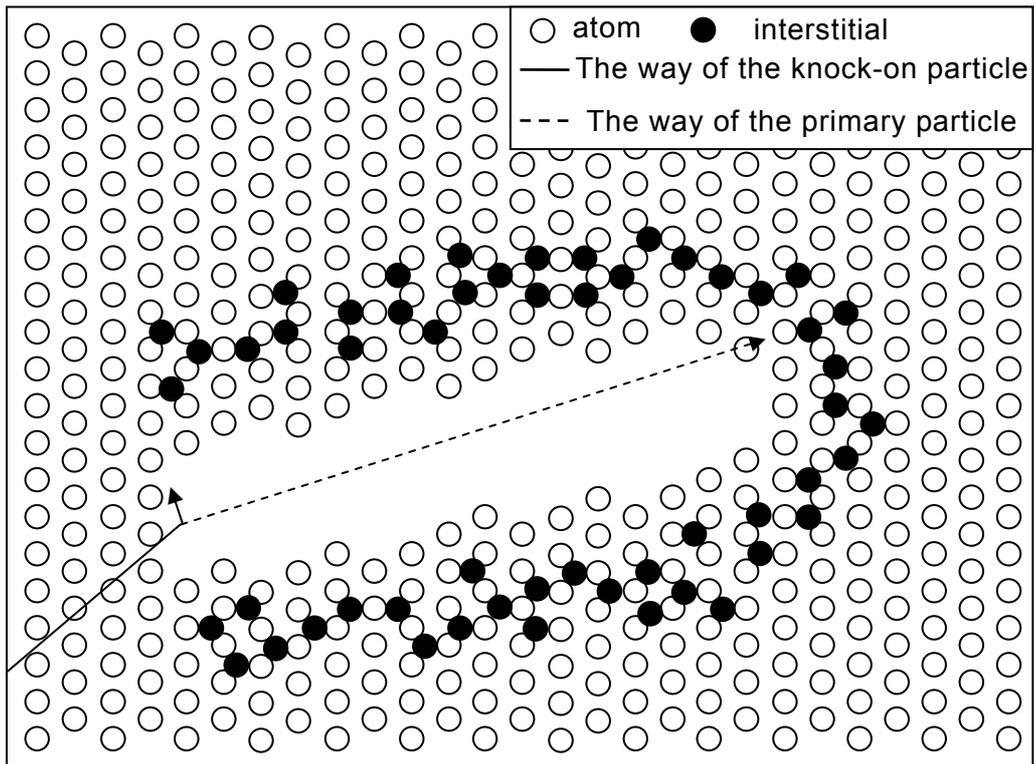


Fig. 1-2 Displacement spike, multi vacancies and interstitials surrounding those (by J. A. Brinkman)¹⁴.

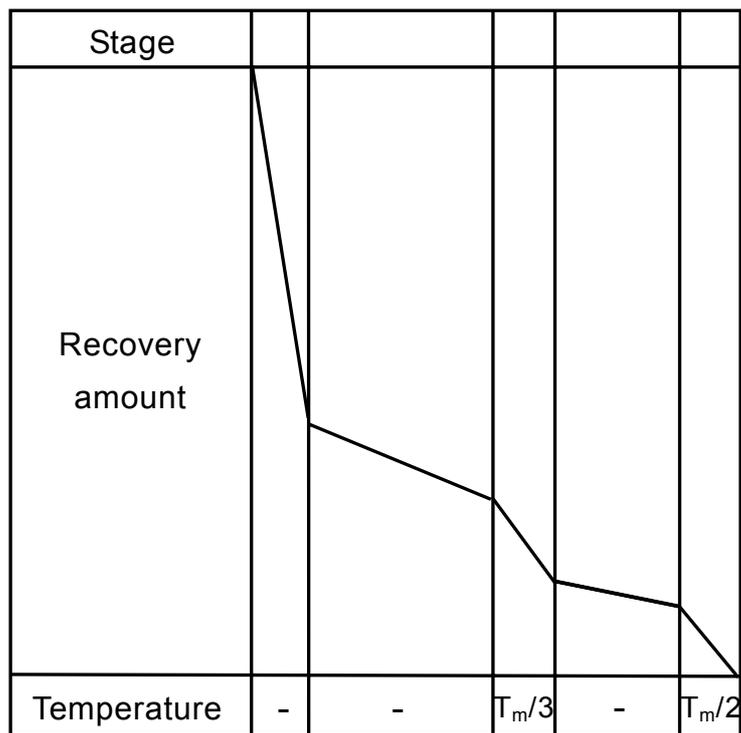


Fig. 1-3 Recovery stage of metals (by Umeyama)¹⁷⁾.

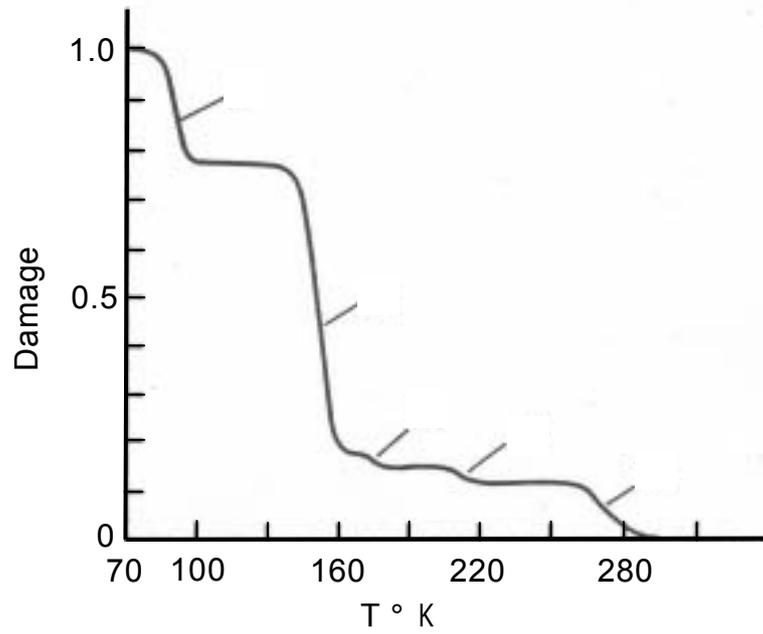


Fig. 1-4 Formation of defects by ion-implantation on InSb (by Eisen)¹⁹⁾.

Table 1 Recovery stages in - compounds²⁰⁾. (K)

Stage	GaAs	GaSb	InAs	InSb
	90	120	100	90
	220	160	120	150
	280	200	190	175
	280	200	190	210
	500	360	300	270

第2章 特異な表面欠陥構造とその形成機構の提案¹⁻³⁾

2-1 序

電気伝導の型と導電率を制御する技術として、Si 半導体で確立されたイオン注入法は、1970 年代後期から、化合物半導体への応用が図られるようになる。実用上の主要な問題は、注入によってできる欠陥とその形成条件、そしてそれを除去するための熱処理条件を明らかにすることである。この流れの中での基礎的な研究は、1969 年の Mazey と Nelson による報告⁴⁾を最初とする。その後 10 年近くの空白を経て、1970 年代末から 1980 年代にかけて、特に GaAs を対象としてラザフォード後方散乱 (RBS) や透過型電子顕微鏡 (TEM) による研究が、主としてアメリカのグループによって活発になされた。この活性化は、高い電子移動度をもつ GaAs が次世代高速演算デバイスの中心的な半導体材料と期待されたことによる。1980 年代から研究対象は照射損傷に耐性の強く宇宙空間での利用が期待される InP、すでに発光ダイオードとして利用されている GaP、長波長レーザとして有望な GaSb など、ほとんどの III-V 族化合物半導体に広げられた。

1980 年代中期には、主として GaAs に関する研究の集積から、化合物半導体中のイオン注入欠陥の形成とその回復 (再結晶) 過程は、以下のように説明された⁵⁾。高注入量のイオン注入を行なうと、損傷エネルギーが臨界値 (通常マトリックス 1 原子あたり、そのはじき出しの閾値程度) 以上蓄積された領域は非晶質化する。この非晶質層は比較的低温 (673 K 程度) の熱処理によって下地に対して固相エピタキシャル再結晶するが、そのあとに数原子層と極めて薄い微小な双晶 (マイクロツイン) が残される。

しかしながら、損傷エネルギーが非晶質形成を支配するというこの図式は、余りに単純化されていることが、1980 年代末から明らかになってくる。Taniwaki 等は、GaAs-100 keV Sn⁺⁶⁻⁸⁾、InP-40 keV Fe⁺⁸⁾、GaAs-40 keV Fe⁺⁷⁻⁹⁾ の実験結果から、非晶質形成の要因として、注入の結果試料表面層に導入される応力の効果をあげた。前の二つの系では、蓄積された損傷エネルギーが、マトリックス 1 原子あたりはじき出し閾値の 1/10 1/100 程度でも非晶質化されていることを見出し、この結果を、非晶質/マトリックス界面の応力が非晶質化に大きく寄与しているとして説明した。GaAs-40 keV Fe⁺では注入したままの試料

表面層に、通常再結晶過程で現れるとされるマイクロツインが形成され、注入量が多くなるとこの領域は非晶質化することを観察した。このこともまた、非晶質層の形成に応力が大きな役割を与えていることを示している。

さらに GaSb と InSb のイオン注入では、他の化合物半導体では見られない異常な現象 - 盛り上がり (elevation)、あるいは膨張 (swelling) - が観察された。最初の発見は 1957 年に溯る。Kleitman と Yearian¹⁰⁾ は、重水素イオン照射した GaSb と InSb の表面が盛り上がることを干渉計で観察した。1986 年、Homma¹¹⁾ は反応性の高い Cs イオンを低エネルギーで GaSb に照射しながら SIMS 測定した場合、表面に特異なフィラメント状の組織からなる微細構造ができ、照射量を増加すると、侵食されクレーターができることを観察した。1988 年、Pearson 等¹²⁾ は、InAs、GaSb、GaP に Si、Mg をイオン注入した時に形成される欠陥のキャラクタリゼーションとその除去を試みた研究の中で、注入した GaSb のアニール後の表面には、粒径 17 nm ぐらいの閃亜鉛鉱型 GaSb の多結晶が残されることを観察している。1991 年 Callec 等¹⁰⁾ は、GaSb にイオン、加速電圧、照射量 (注入量) を変えて照射して、照射された領域の盛り上がり高さを調べるとともに、断面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。照射表面の盛り上がりが生じるための臨界注入量が非晶質化のそれと等しいことから、彼らは、盛り上がりは非晶質化の後に生じるのではないかと考えた。さらに 1993 年、Callec と Poudoulec¹⁴⁾ は注入欠陥が試料内部だけに形成されるようなイオン注入を行った GaSb の TEM 観察結果から、swelling (盛り上がり) に相当) はボイドとマイクロツインの形成とともに始まると述べている。

本研究では GaSb に低温で Sn^+ をイオン注入し、その欠陥形成と構造変化を、主として断面 TEM で調べた。この研究の当初のねらいは、イオン注入した GaSb の異常な挙動に焦点をあてたものではなく、GaAs、InP の研究⁶⁻⁹⁾ を引き継いだものであった。すなわち、非晶質形成の要因としては、上記した応力以外にも、注入中に同時に起きるアニーリング、
- 族元素の組み合わせ (たとえば質量差)、注入イオン種などが考えられ、これらの影響を検証しようとしたものである。また相変態など、イオン注入による新しい効果をも期待した。本研究では、注入中のアニーリングを避けるために、イオン注入は低温で行ない、さらに照射効果を高めるため、注入イオンとして質量数の大きい Sn、化合物半導体として質量差の大きい元素の組み合わせ GaSb を選んだ。

2-2 実験方法

住友電工社製 Te ドープ n 型化合物半導体 (100) GaSb ウエファーの鏡面に 60 keV の Sn^+ イオンを注入した。試料は 3 つあり、それぞれの注入量と基板温度は次の通りであ

る。透過型電子顕微鏡用試料は、基板温度 153 K、注入量 8.9×10^{14} ions/cm² である。走査型電子顕微鏡用試料は基板温度、注入量はそれぞれ 151 K、 4.0×10^{14} ions/cm² と 150 K、 1.2×10^{15} ions/cm² である。注入したままの表面構造の SEM 観察は、特に金属コーティング等はせず、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) (JEOL JSM-6400F) によって行なった。

断面 TEM 観察用のサンプルは以下のようにして作製した。試料を二つに切断し、注入面を向かい合わせてエポキシ糊で貼りあわせた。その両側にさらに 0.5 mm 厚の Si 単結晶ウエファーを貼った。超音波カッター (GATAN 社製超音波ディスク・カッター Model 601) で、貼りあわせ面が円の中心になるように、2 mm の円柱に打ち抜き、これを内径 2 mm、外径 3 mm の真鍮円筒に埋め込み、エポキシ糊で固めた。それをダイヤモンドカッターで、1 mm 厚程度に切断し、手研磨によって、0.4 mm 厚にした。さらに、ディンプレー (VCR グループ社製ディンプレー MODEL 500) で、深さ 0.2 mm の窪みを作り、これを GATAN 社製モデル 691 PIPS 精密イオンポリシングシステムでイオンミリングし、接着部を薄膜化し、これを断面 TEM 観察用サンプルとした。

電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) (JEOL JEM-2010F) によって、イオン注入領域近辺断面の明・暗視野、高分解能像、制限視野回折像を観察し、これを通常 TEM フィルムに記録した。試料表面に形成された欠陥の局所的な組成をエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) (OXFORD 社製 Link ISIS) で調べた。分析時の電子ビームの径は 20 nm であった。局所的な構造は、イメージングプレートに記録した直接倍率 100 万倍の高分解能像をフーリエ変換し (FUJIFILM 社製の画像処理ソフト L PROCESS を使った)、これから回折像を求めた。このときフーリエ変換した領域面積はすべて $13 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$ である。

2-3 実験結果

2-3-1 TEM 観察

試料 (注入量 8.9×10^{14} ions/cm²、基板温度 153 K を断面 TEM 観察した時の明視野像と制限視野回折像を Fig. 2-1 に示す。この試料の観察面は (110) である。イオン注入した GaSb 表面には、非常に特徴的な欠陥構造が形成されている。貼りあわせた糊の下に、比較的明るい領域がある。その下 (試料奥) に比べて厚さが薄く見える。表面からの深さは約 220-250 nm であり、これは Sn イオン飛程の 30 nm (Fig. 2-2) の 10 倍近くもある。この領域の中には、筋状のやや黒いコントラストの組織が、マトリックスから伸び、だいたい同

じ方向に並んでいる。マトリックスの上部には、厚さ 50 nm 程度の、強く歪みを受けた黒い領域が形成されている。この下のマトリックス 20-30 nm ぐらいの深さまで、5 nm ぐらいのサイズの点欠陥集合体が観察される。なお、ここで観察した欠陥構造と同様の組織は Sn⁺を注入した InSb の表面にも観察されている¹⁵⁾。このような明るい領域の中に黒い筋状組織が観察される理由として、結晶構造の変化、あるいは組成の違いが生じている可能性がある。制限視野回折像では、閃亜鉛鉱型 GaSb の回折斑点(スポット)とアモルファスハロー以外は観察されず、試料を顕微鏡内で傾斜しても白、黒のコントラストは変わらなかったので、結晶構造が変化している可能性はない。次に、組成が変化している可能性を検証するために、この部分の局所組成分布を EDX によって調べた。

2-3-2 EDX で求めた局所組成

Fig. 2-3 は局所的な EDX スペクトルである。スペクトル右の写真(明視野像)に分析点を示す。A の部分は断面 TEM 試料作製時に使用したエポキシ糊の部分に相当し、B が試料最表面以下アルファベット順に奥にすすみ、H は注入の影響を受けていないマトリックスである。図に示しているスペクトルはこれら(A-H)のうちの一部である。マトリックス(H)では、この化合物半導体の構成元素である Ga と Sb の強いピークが観察される。注入原子である Sn は Sb のピークと重なっているため識別が困難である。それ以外の元素たとえば炭素 C はまったく検出されなかった。歪み領域(F)では、Ga と Sb の強度は減少し、C のピークが強くなっている。明るい領域ではこの傾向はさらに強い。糊(A)の部分では Ga、Sb、Sn はまったく検出されず、エポキシ糊の主成分である C のピークがほぼ 100%であった。酸素 O は C の強いピークに隠れてほとんど検出できない。

上記結果は、TEM 試料作製時に使用した表面のエポキシ糊が明るい領域に入り込んでいることを示している。このことから、表面の欠陥構造は表面側が開いている、すなわち天井が抜けた多数の筒状の組織が集合しているのであろうと考えた。当初、明るく見える部分と黒く見える部分では、組成あるいは構造が違う可能性を考えしたが、回折像および EDX の結果から、これは否定された。このコントラストの差は試料厚さによるものと考えられる。すなわち、明視野像で明るく見える領域は、筒状に空洞が存在していて、実質的な試料厚さが薄いところであり、その中でやや黒く見えるところは筒の壁が紙面にほぼ垂直なところであると考えられる。

2-3-3 表面 FE-SEM 像

これまで述べた結果から、表面には天井が抜けた多数の筒状の空洞からできた欠陥構造が形成されていると予想した。それを確認するために、注入したままの表面構造を FE-SEM で観察した。Fig. 2-4 にそれを示す。基板温度 150 K、注入量 1.2×10^{15} ions/cm² である。表面には、予想どおり蜂の巣のような構造 - 薄い壁で囲まれたたくさんの穴からできた構造 - が観察された。穴の密度は 3×10^9 /cm² である。

2-3-4 表面欠陥構造の詳細な解析

電子顕微鏡による直接的な微小領域電子線回折ではスポットサイズが大きく、局所的な構造解析ができなかった。そこで蜂の巣状構造の高分解能像を表面からマトリックスにかけて 4 視野イメージングプレートに撮影し、25 点でフーリエ変換を行ない局所的な回折像を得た。Fig. 2-5 に、このようにして得られた代表的な高分解能像とその回折像を示す。結晶性を示すスポットは蜂の巣状構造の上部では見られないが、表面からの深さ 220 nm あたりから見え始め、下部に行くときさらに明瞭になる。これらのスポットはマトリックスの単結晶スポットと同じ位置にあらわれている。また、深さ 220 nm から歪み領域にわたって[111] 晶帯軸に対称にエキストラスポットが観察され、双晶が形成されていることが確認された。

Fig. 2-6 は、EDX で求めた局所的な元素組成 (Ga, Sb, Sn) の深さ方向分布である。糊を除外して欠陥構造だけの組成を知りたいために、ここでは炭素 C を除いて解析した。なお、縦軸は、較正されておらず、組成の絶対値はわからない。表面ほど Sb に比べて Ga の濃度が高くなっており、最大 1.5 倍近くになっている。Sn に関しては、そのピークは Sb に重なっており、さらに強度が弱いことから確かなことは言えないが、歪み領域と最表面で約 1% の Sn 濃度が検出されている。

2-4 考察

2-4-1 表面欠陥構造

SEM および TEM 解析の結果から求めた欠陥構造を模式的に示す。Fig. 2-7 は Sn⁺イオンを 8.9×10^{14} ions/cm² 注入した GaSb 表面に形成された欠陥構造である。左の図は注入面を上部から見たもので、右図は垂直断面図である。穴の数密度は約 3×10^9 cm⁻²、巣穴のサイズは径が 50 nm、深さが 250 nm、壁の厚さは 10 nm 程度である。壁は上端か

ら 220 nm までは非晶質で、その下は結晶性が現われている。また欠陥構造の下のほうに、50 nm 程度の厚さの損傷領域(強く歪みを受けた領域)が形成されている。この幅は Sn のイオン飛程と同程度である。壁の下部から損傷領域にかけてマイクロツインが認められる。壁の上部は、Sb に比べて Ga のほうが高濃度になっている。

本研究で観察された Sn⁺イオン注入した GaSb 表面の欠陥構造の形成は、通常のイオン注入をした化合物半導体の挙動では観察されない特異なものである。これは、1957 年の Kleitman と Yearian 以来、GaSb(あるいは InSb)で観察されてきたスウェリング⁷⁻¹¹⁾と関係のある現象と考えられ、欠陥構造にも類似点がある。Callec 等¹⁰⁾は GaSb の盛り上がり部分を劈開し断面を SEM 観察し、盛り上がりの内部にはたくさんの穴ができスポンジのようになっていることを報告している。しかし、この構造には表面に“皮”があり、表面組織の形状としては似ていない。蜂の巣状構造は、Homma⁸⁾が SEM で観察した室温、14.5 kV Cs⁺照射初期の GaSb 表面のフィラメント状微細構造と比較的似ている。

化合物半導体ではないが、イオン照射された Ge 表面の SEM 像、断面 TEM 像に、本研究と良く似た欠陥構造が観察されている。Wilson¹⁶⁾は Ge に 50 kV で加速したセルフイオン(Ge⁺)を高濃度にイオン注入し、注入量 4×10^{15} ions/cm² で直径 40 nm 程度の穴ができ、注入量が増加すると径は 120 nm ぐらいまで粗大化し飽和することを観察した。Appleton 等¹⁷⁾は室温で Ge に 120 kV で加速した In を注入し、表面の構造変化を断面 TEM で観察している。非晶質化した後もさらに注入を行なうと、クレーターができ、 5×10^{15} ions/cm² 注入でこの層の厚さは 20 nm までに成長していた。

2-4-2 表面欠陥構造の形成機構

表面欠陥構造の形成機構として、(1)イオン注入によって GaSb が削られ深い穴ができる、(2)壁が気相成長する、(3)壁が固相成長する、以上の 3 つの可能性が考えられる。

3 つの機構のうち(1)の機構は以下の理由でほとんど可能性がない。SEM および TEM の観察結果から、内径(50 nm)に比べて非常に深い(250 nm)穴が形成され、しかも穴と穴を隔てる壁の厚さは均一であることが示されている。このように一様で深さのある構造が、表面原子数とほぼ同程度の高密度イオン注入の直接損傷によって形成されるとは考えにくい。系は異なるが、本研究で得られたものともっともよく似た構造が形成された Appleton の実験¹⁷⁾では、スパッタなしで壁が発達している。すなわち、彼らはいったん非晶質化した Ge 上に Al 蒸着した後、再度 In イオン注入して、Al と Ge の間に壁が成長し Al はそのとき持ち上げられていることを確認している。次に (2)の機構が成立するためには注入中の試料近傍の空間に Ga あるいは Sb の蒸気が供給されていなければならない。しかし

試料は 150 K に冷却されており、基板の構成元素が蒸発することは考えられない。それゆえ壁が気相成長する可能性も除外できる。結局、欠陥構造形成機構として可能性があるものとして、(3)壁の固相成長、が残る。

Fig. 2-8 に、著者等の考える形成メカニズムを示す。まず、後述する理由で注入の比較的早い時期に試料表面に盛り上がった所と窪んだ所ができるとする。Sn⁺イオンの注入によって、試料表面近傍(50 nm 程度の深さまで)には原子空孔と格子間原子が形成されるが、これらの欠陥はかなりの部分が合体消滅するものの一部は生き残る。盛り上がった所では、表面が近いので生き残った欠陥も近くの表面に逃げほとんど消滅する。窪んだ所では、形成された原子空孔は近傍に留まるが、格子間原子は低温でも移動度が大きいいため、比較的遠くに移動する。盛り上がった所の下に、周りの窪んだ所から流れ込んだ格子間原子は上昇してさらに表面を盛り上げさせ、壁が形成される。窪み近傍に残された空孔は、注入が続く間に表面に逃げる可能性ももちろんある。これは窪みをさらに深くする。このようにして、蜂の巣状の欠陥構造が形成されると考える。

これまでに得られている実験結果が、上記の機構で説明できるか以下に検討する。マトリックスの上部(空洞欠陥の下)に厚さ 50 nm の強い歪みを受けた損傷領域ができているが、この厚さは、Ga および Sb のはじき出し閾値として 6.2 eV、7.5 eV¹⁸⁾を採用して、TRIM コード¹⁹⁾によって解析して求めた点欠陥形成領域にほぼ相当する厚さである。このことは、空洞の底が注入中の実質的な表面であり、表面原子のスパッタ、蒸発あるいは壁への表面拡散はほとんど生じていないことを示している。それゆえ、壁の成長に必要な原子は壁の下から供給されていると考えられる。

次に欠陥構造の形成に必要な点欠陥の量的な検討を行なう。試料 1 で基板単位面積(1 cm²)あたりに形成される壁の体積は、 1×10^{-5} cm³ であり、これを構成する原子数は、およそ 3×10^{17} 個である。TRIM コードによって解析すると、本実験の場合、基板単位面積(1cm²)あたり 2×10^{18} 個の格子間原子が形成されるが、この約 15%が供給され壁を形成するものと考えるのは不合理ではない(窪みの下に残された空孔が表面に逃げることを考慮すると、この量はもうすこし小さくてもよい)。実際イオン注入した GaSb では、ボイドが極めて効率よく生成している¹¹⁾。このことは格子間原子と空孔の合体消滅が他の - 化合物半導体(InSb を除く)に比べて起きにくいこと(格子間原子と空孔の移動度の差が大きいこと)を示している。

壁の結晶構造と組成が上部と下部で異なっているが、これも上記の考えを否定しない。壁下部に結晶性が見られ、上部になると結晶性が失われているが、壁は当初結晶性を保ったまま成長したとしても、薄い壁全体は絶え間ないイオン照射にさらされるため、成長とともに非晶質化する。Fig. 2-5 の壁下部の結晶スポットがマトリックスの単結晶スポットと同

じ位置に現れることは、壁が下地からエピタキシャル成長している可能性が大きいことを示している。また、壁の組成に Ga 濃度が大きいことは、格子間原子の移動度に Ga と Sb で差があるとすると説明できる。

壁の高さ方向への成長は、表面積を大きくしその結果表面エネルギーの増加をもたらすので、通常は考えにくい。しかし、類似する例として金属ウイスカーの成長が古くから知られている。金属ウイスカーは根元から固相成長する。この場合、Frank の考え²⁰⁾に従えば、拡散による原子供給と、転位を上昇させるための(原子を成長方向に供給するための)応力が必要とされる。著者等の GaSb-Sn⁺の場合では、これら二つの要因は満たされている。イオン注入によって格子間原子は周辺から絶え間なく壁の下に補給される。また TEM 像から明らかなように、注入領域には強い歪みが観察される。特に、局所回折像に見られるエキストラスポットの存在は、強い応力のため変形双晶が形成されていることを示している。

室温で注入された GaSb の場合臨界注入量が存在する¹⁰⁾こと、また Ge ではクレーターが非晶質化した後の表面にできることから¹⁶⁾、しばしば非晶質化が、スウェリングによる特異な形状変化の必要条件と考えられているが、本研究で提案した機構では特にその必要はない。これらの系では、おそらく壁成長を駆動するのに十分な点欠陥と応力が蓄積されるほどにイオン注入された時、非晶質化の臨界点を越えたのであろう。

最初に窪んだ所と盛り上がった所ができる原因の可能性の一つとして、ボイド形成がある。表面近傍にボイドが形成され、成長し表面と交差することで表面に穴ができる¹⁶⁾と主張されている。しかし、格子間原子と空孔の移動度に十分差があれば、注入初期に(10^{15} - 10^{16} ions/m²程度、すなわち 50 nm×50 nm の面積に 1 個のイオンが打ち込まれる程度の注入量)、盛り上がった所と窪んだ所ができる。ここで得られている TEM 像、SEM 像には、特にボイド機構を強く支持する結果は得られておらず、課題として残される。

2-5 結論

本研究では、150-153 K で(100)GaSb に 60 keV Sn⁺イオン注入を行ない、表面に形成される欠陥の構造と組成を、FE-TEM、FE-SEM、EDX および高分解能像のフーリエ変換で調べ、以下のことを明らかにした。 8.9×10^{14} ions/cm² 注入した表面には、内径 50 nm 程度の筒状空洞の集合が蜂の巣状に形成され、各空洞は厚さ 10 nm 程度の薄い壁で隔てられている。空洞の深さは約 220-250 nm であり、これは注入イオン飛程の約 10 倍にあたる。空洞を隔てる壁の厚さは 10 nm 程度である。その上部は非晶質であるが、下部の局所回折像にはマトリックスと同じ結晶スポットが現われている。また Ga 濃度は壁上部

で高くなっている。その下には、厚さ約 50 nm の強く歪みを受けた領域がある。この欠陥構造の形成は、GaSb でこれまでに観察された特異な挙動と類似の現象と考えられる。イオン照射によって作られる格子間原子と空孔の移動度の差が大きいことを前提として、この特徴的な欠陥構造の形成モデルを提案し、本研究で得られている実験結果およびこれまでの研究と比較し、その妥当性を検証した。

Table 2-1 The characteristic table of GaSb.

	GaSb Sumitomo Electric Industries, Ltd.
Method of crystal growth	LEC
Conductivity type	n-type
Dopant	Te
Carrier concentration	F: $3.6 \times 10^{17} \sim$ B: $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$
Electric resistivity	F: $3.6 \times 10^{17} \sim$ B: $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$
Mobility	F: $3.6 \times 10^{17} \sim$ B: $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$
Thickness	408 μm
Diameter	49.69 mm
Process surface	Mirror
Backside	wrap etch
Orientation	(100)

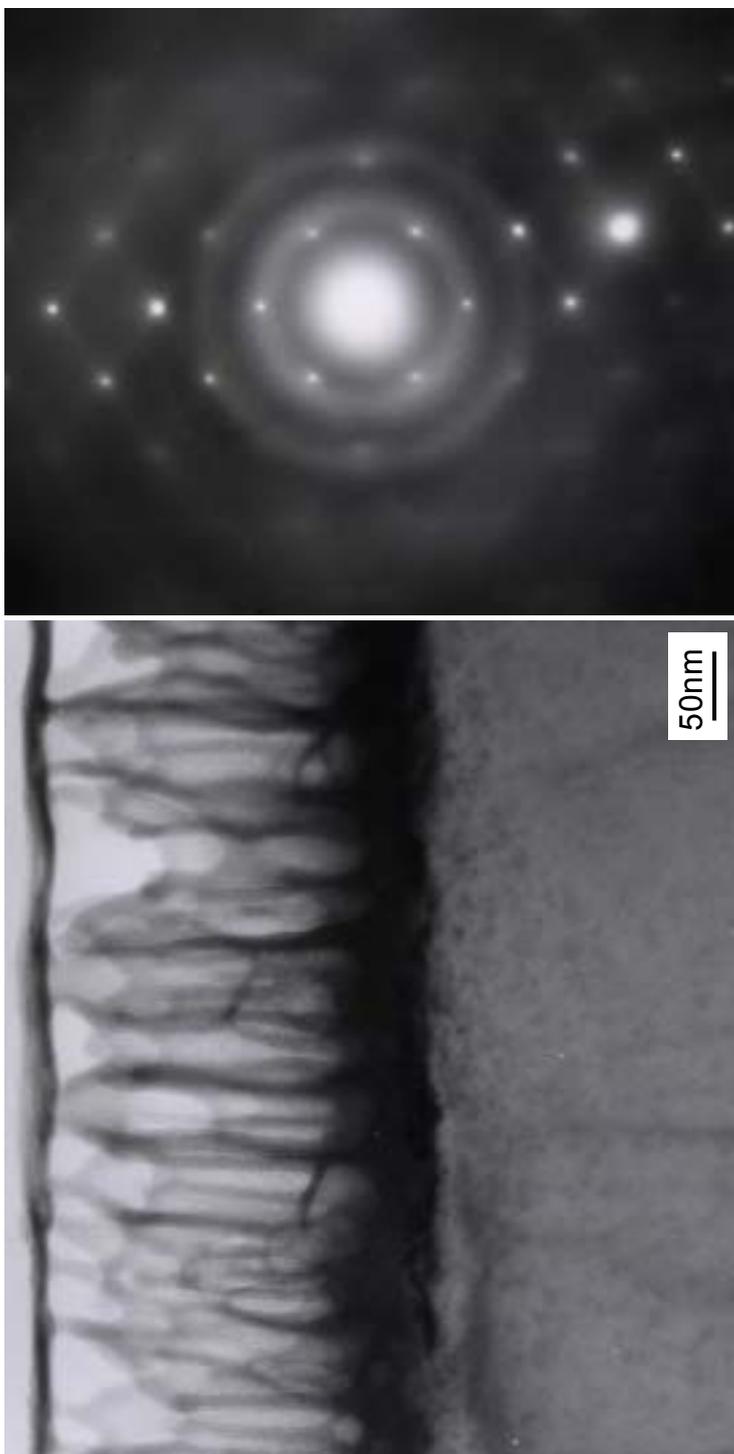


Fig. 2-1 The cross-sectional TEM view (bright field) and the selected area electron diffraction pattern (SAED) of GaSb surface implanted with 60 keV Sn⁺ to a dose of 8.9×10^{14} ions/cm² at 153K.

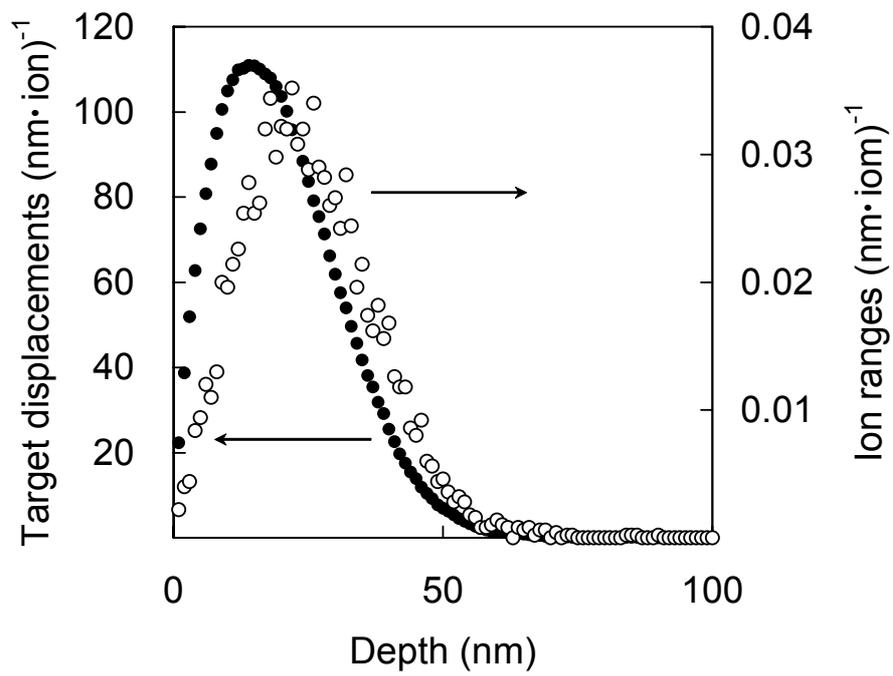


Fig. 2-2 Ion implantation simulation by TRIM

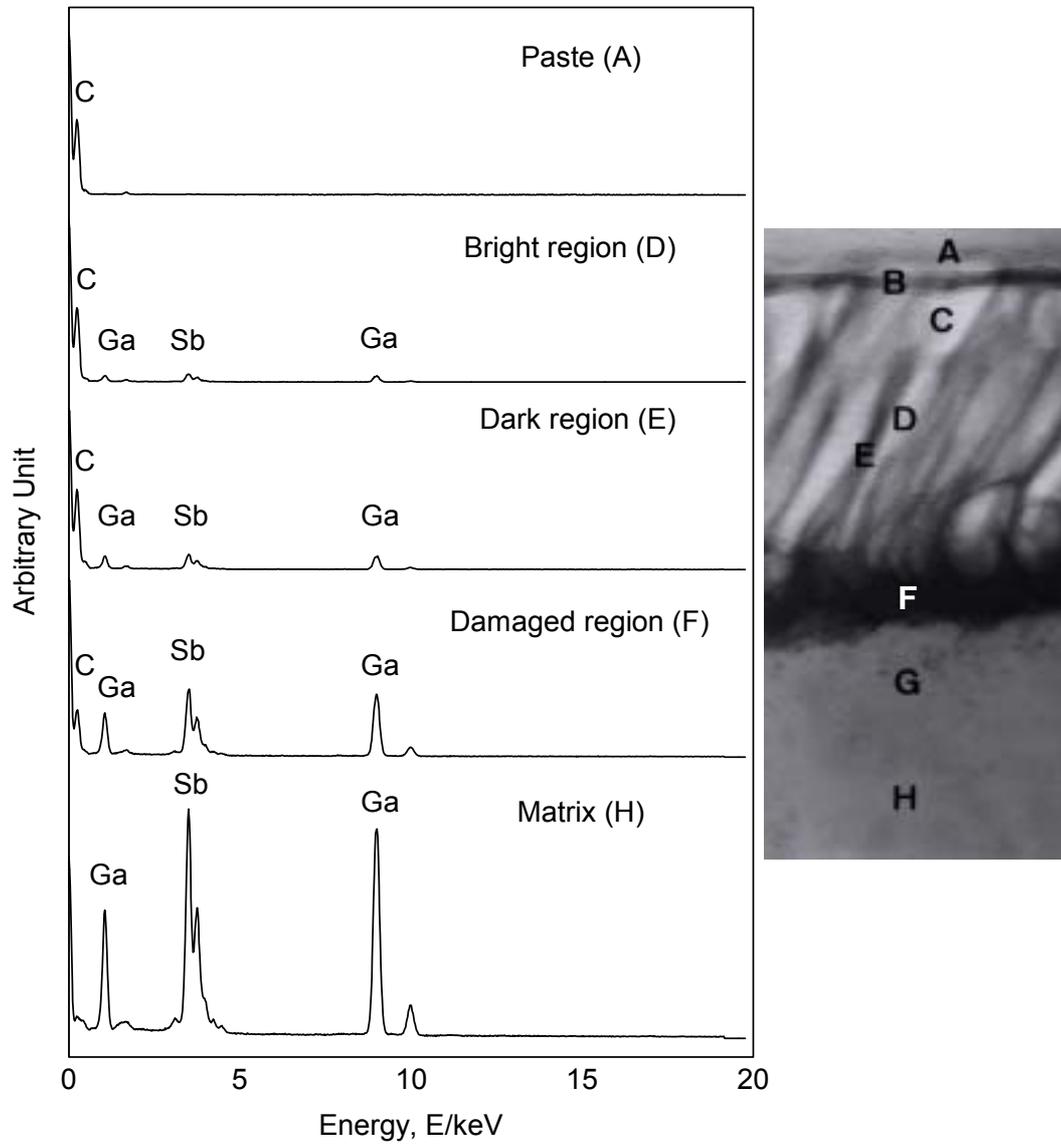


Fig. 2-3 EDX spectra from the local areas (≈ 20 nm) in the surface defect structure observed in Fig. 2-1.

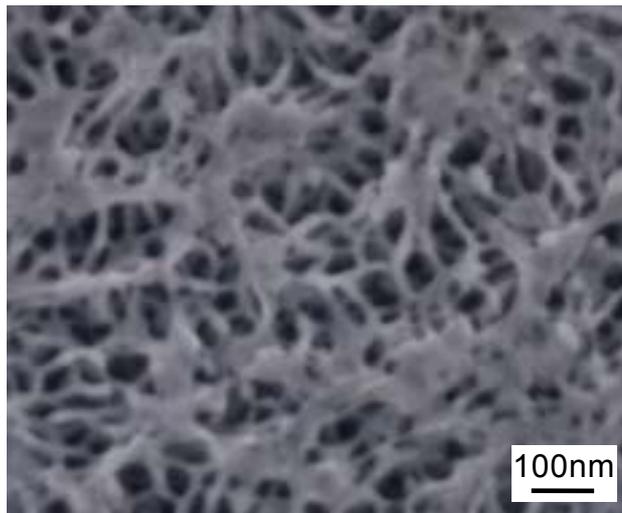


Fig. 2-4 FE-SEM images of GaSb surface implanted with 60 keV Sn⁺.

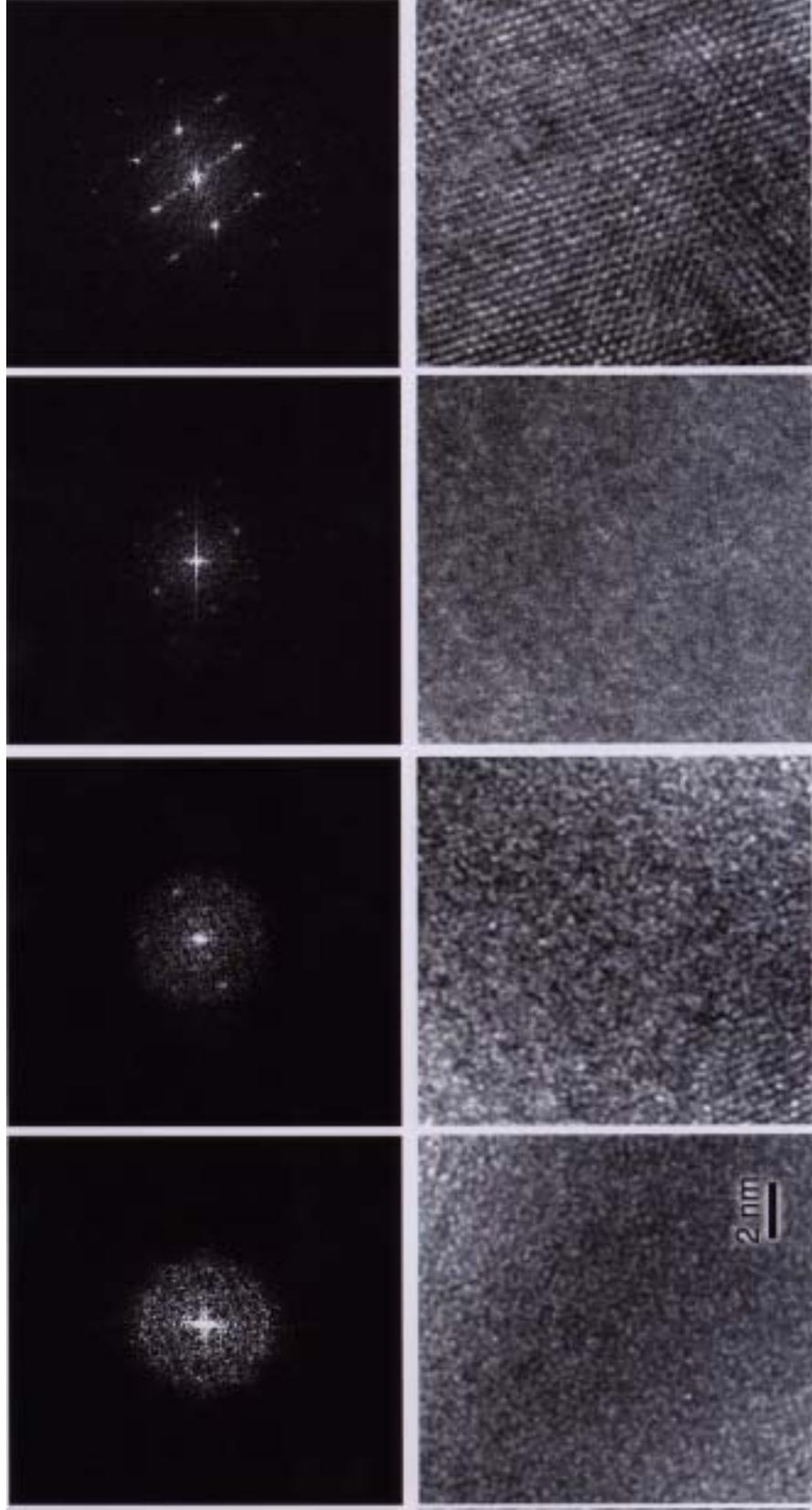


Fig. 2-5 Electron diffraction patterns obtained by Fourier transformation of HRTEM images are shown as a function of the depth from the surface (8.9×10^{14} ions/cm²).

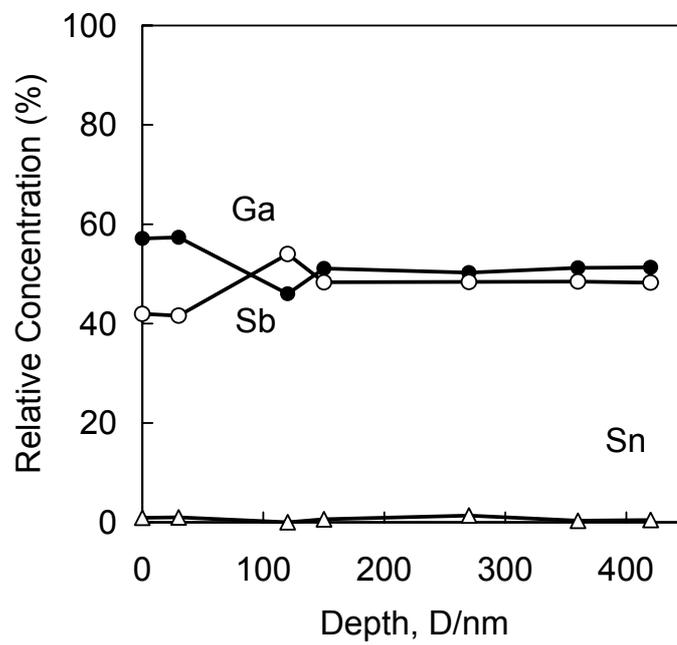


Fig. 2-6 Concentrations of Ga, Sb and Sn obtained from the EDX spectra are shown against the depth from the surface.

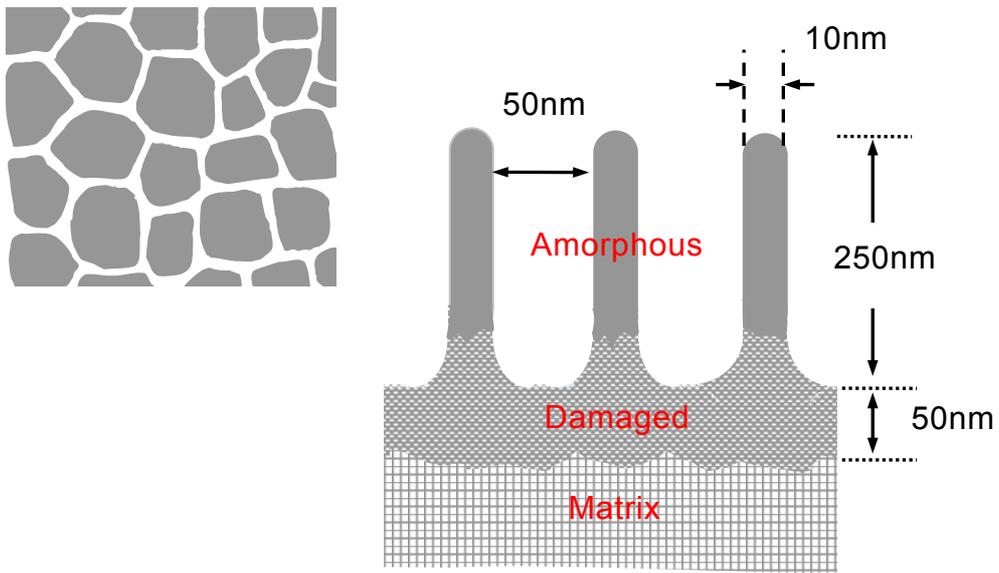


Fig. 2-7 The illustration of the defect structure formed on the GaSb surface implanted with 60 keV Sn^+ to the doses of 8.9×10^{14} ions / cm^2 .

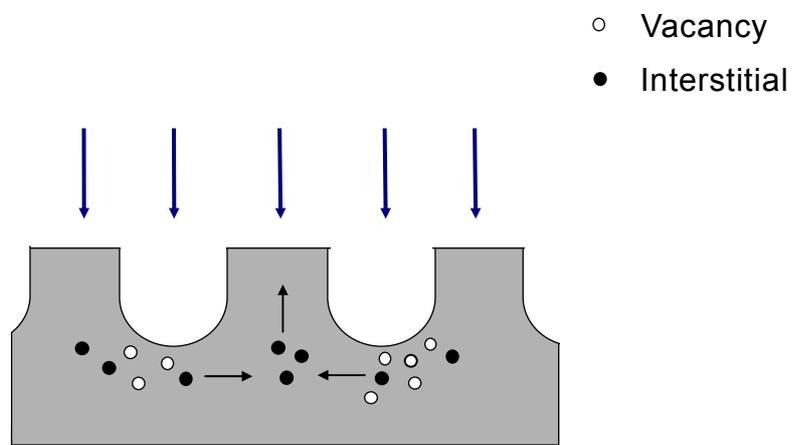


Fig. 2-8 The defect formation mechanism proposed is shown.

第3章 形成機構の検証¹⁻³⁾

3-1 序

前章では、GaSb に低温でイオン注入すると、表面に特異なセル状構造が形成されることを報告し、この構造の結晶構造および組成について解析した。さらに、この構造の形成の原因は、スパッタや気相成長などの可能性は無いため、固体内の現象に求められるべきであるとした。そして注入によって導入された点欠陥の移動が主要な役割を果たしているものと考え、それに基づいた形成モデルを提案した⁴⁻⁶⁾。

しかしながら、前章実験データは、注入量が 8×10^{14} ions/cm² に限られており、構造が点欠陥の移動によることを示すには必ずしも十分でない。注入量によって構造がどのように変化するのか調べる必要がある。また、このモデルではあまりに単純化されすぎている。特に注入初期になされた仮定で GaSb 表面に凹凸、あるいは表面直下にポイドができるとしているが、どちらであるかそれを裏付ける証拠は得られていない。それゆえ特に低注入時の欠陥形成についての知見が必要とされる。

本章では提案した形成機構モデルの実験検証を行なうとともに、その緻密化を試みる。セル状構造形成がイオン注入によって形成される点欠陥挙動に支配されていることを確かめるために、以下の2つのパラメータを変えて実験を行った。

まず1つは Sn イオンの注入量である。1個の 60 keV Sn イオンは約 3200 個のフレンケル対(原子空孔と格子間原子)を GaSb 表面領域に作り出す。それゆえ注入量を変化させることによって、点欠陥の形成量を制御できる。注入量によって点欠陥形成量を変化させ、形成されるセル状構造の発達を追跡した。

2つめは注入時の基板温度である。点欠陥の移動は熱活性化過程でありその移動度は温度によって変化する。それゆえ、基板温度によって形成される構造の形状が大きく異なるようであれば、はじめの結果と合わせて、セル状欠陥の形成が点欠陥に支配されていることの強い証拠となるであろう。

照射等によって熱的に非平衡に導入された点欠陥の挙動については、金属についてはかなり詳細にわかっている。純金属の場合、一次欠陥としては原子空孔と格子間原子、

この 2 種類しかないが、格子間原子は高い移動度をもち極低温で移動し、集合体をつくる。原子空孔の移動は遅れる。この回復の温度は通常、 $T_m/3$ (T_m は融点) 程度である⁷⁾。

半導体については、点欠陥の挙動は必ずしもはっきりしていない。Si や Ge のような単体元素半導体では、特に Si について、実験データの蓄積がなされ、原子空孔およびその複合体のふるまいについてはかなり明らかにされ、形成エネルギーや移動エネルギーの値も信頼性のあるものが得られている。しかし化合物半導体に関しては、拡散データがやや充実しているものの、点欠陥そのものに対する理解は非常に乏しい。単体元素半導体の固有点欠陥がとりあえず格子間原子と原子空孔の二つだけであるのに比べ、2 元素化合物半導体においては、6 種類の一次点欠陥がある。対象サンプルの発する信号が、何に由来するものであるのか決定するのが困難であることは言うまでも無い。さらに例えば、拡散機構(原子移動)を解釈しようとしたとき、その候補として、これらの欠陥の組み合わせが幾通りも考えられる。この複雑さが化合物半導体の点欠陥挙動が理解されていない大きな理由である。

化合物半導体に関する確かな知見が不足しているにもかかわらず、注入時の基板温度を変えることは、セル状構造形成機構の理解に有効であると考えられる。先に述べたような点欠陥の関与する現象は、一般に熱活性化過程なので、温度依存性がはっきり現れるはずである。これに対してスパッタ効果や、スパイク効果等は、注入粒子のエネルギーに支配され、基板温度の影響はほとんど受けないと考えられる。

3-2 実験方法

住友電気社製 Te ドープ n 型化合物半導体 (100)GaSb ウエファー鏡面に 60 keV の Sn^+ イオンを低温および室温で注入した。それぞれの注入量と基板温度は Table 3-1 に示す。注入量は、低温と室温でほぼ対応させている。構造評価は第 2 章と同様であり、ここでは省略する。本章ではさらに、注入したままの表面粗さを原子間力顕微鏡 (AFM) (OLYMPUS NV2000) で測定している。

3-3 実験結果

3-3-1 低温注入

注入量を 1.0×10^{14} 、 2.0×10^{14} 、 4.0×10^{14} 、 8.9×10^{14} ions/cm² と変えて低温でイオン注入した GaSb の照射表面の SEM 像が Fig. 3-1 に示されている。SEM 像から穴の面密

度を測定した結果を Fig. 3-2 に示す。 1.0×10^{14} ions/cm² 注入サンプルでは所々に穴が観察されているだけで、穴の面密度はおよそ 1×10^9 /cm² であるが、 2.0×10^{14} ions/cm² サンプルの表面で穴密度は急激に大きくなり (2.3×10^{10} /cm²)、その後は注入量に対して漸減傾向を示す。

Figure 3-3 は表面の AFM 3 次元像を示している。注入量が 4.0×10^{14} ions/cm² の表面はそれほど凸凹がない。サンプル表面の粗さはたかだか 5 nm である。同じサンプルの SEM 像のコントラストに比してずいぶん小さい。これは前章で述べたように、SEM 像は表面下にできているポイドを示しており、表面に凹凸はないからである。このことは、後の断面 TEM 観察でよりはっきりする。一方、注入量が 1.2×10^{15} ions/cm² の表面の粗さは大きく 30 nm 程度の凹凸があり、セルが形成されていることがわかる。しかし、前章の断面 TEM 像で評価した深さ 250 nm よりはるかに小さい。AFM 先端の半径は、おそらくセル径 50 nm より大きいいため、セルの形状を正しく迎えず、実際より小さな値を示しているものと考えられる。

断面 TEM 像を Fig. 3-4 示す。表面欠陥構造は、注入量増加とともに変化しており、3 段階にわけられる。最低注入量では、表面に所々窪みが観察され、 2.0×10^{14} ions/cm²- 4.0×10^{14} ions/cm² ではポイド、 8.9×10^{14} ions/cm² で深いセルが形成されている。 Fig. 3-5 はそれらの制限視野回折像を指数付けした結果を示す。また Fig. 3-6 は、ポイドあるいはセルの直径、深さ、壁の厚さを注入量に対してプロットしている。以下、結果を注入量の小さい方から整理する。

最低注入量 1.0×10^{14} ions/cm² では、表面に窪みが形成されているがその密度は小さい。窪みのサイズは面内で 28 nm、深さ方向に 20 nm 程度である。回折像には多結晶リングが観察される。強いリングの格子定数は $d = 2.215$ と $d = 1.252$ である。GaSb とすれば、それぞれ(220)面、(400)面反射に相当するが、最大強度の(111)多結晶スポットが見えないのはおかしい。そこで、Ga、Sb、GaSb、および Ga と Sb の酸化物の回折データを検索してみたところ、正方晶 Ga がもっともよく、データを説明した⁸⁾。ここで観察された多結晶リングは、イオンミリングによって削られ、試料表面に残された Ga によるものと考えられる。同じように削り取られた Sb は飽和蒸気圧が高いため、ミリング中大部分が気化されたものと考えられる。よって、このサンプルでは、照射領域の結晶構造は特に変化していないと考えてよい。

2.0×10^{14} ions/cm² サンプルではポイドが観察された。直径約 50 nm の球形ポイドが 30 nm の深さ(イオンプロジェクトレンジに相当する)にはほぼ等間隔(60 nm 程度)に形成されている。壁の部分には[111]方向に面状欠陥が走っている。SAED で確認されるようにこれは(111)双晶である。注入量が 4.0×10^{14} ions/cm² に増えるとポイドは表面に平行な方向

にはほとんど成長せず、深さ方向にのみ成長し、その形は楕円球になる。回折像には GaSb 多結晶が観察される。

8.9×10^{14} ions/cm² では深いセル状構造へと発達している。ポイドが深さ方向に急速に発達した結果である。かなりのセルは表面がなくなりオープンになっているが、表面が閉じたままのものも残されている。この間、セルを隔てる壁の厚さは一様になり、セル状構造ができる前のポイド隔壁の厚さの最小値程度になっている。ポイドの短軸径あるいは穴(セル)の径はほとんど変化していない。セル直下のマトリックスには強い歪を示すコントラストの損傷領域が形成されている。セル壁部分は、結晶性のコントラストを示さず、SAED に非晶質ハローが観察されることから、完全にアモルファス化していると断定できる。ここでは、GaSb 多結晶観察されない。

前章で 8.9×10^{14} ions/cm² 注入試料で行ったように、注入量が 4.0×10^{14} ions/cm² の試料について高分解能像をイメージングプレートに撮影し、局所的な回折像を得た。Fig. 3-7、得られた代表的な高分解能像とその回折像を示す。結晶性を示すスポットはマトリックスから表面にかけてすべてに現われている。また Fig. 3-5 結果と同様に多結晶スポットが観察されている。さらに注入量 8.9×10^{14} ions/cm² の試料と同様に歪み領域にわたって [111] 晶帯軸に対称にエキストラスポットが観察され、双晶が形成されていることが確認された。

3-3-2 室温注入

室温でイオン注入した GaSb 表面の SEM 像を Fig. 3-8 示す。低温注入と大きく違っている。室温で注入した試料の場合、最低注入量でもポイドとみられる欠陥が高密度 (1.2×10^{11} /cm²) に一様に形成されている。注入量が 2.0×10^{14} ions/cm² に増加すると薄い壁は形成されているがセル状構造はかなり壊されている。穴密度 (Fig. 3-9 は急減し 4.1×10^{10} /cm²)、ポイド同士が合体しているものとみられる。これ以上の注入量増加によって密度は漸減し、組織はやや粗大化している。最大注入量にいたって、穴の数密度は低温注入とほぼ同等になっている。 4.1×10^{14} ions/cm² および 8.1×10^{14} ions/cm² 注入試料の AFM 三次元像を Fig. 3-10 に示す。低温注入の場合と違って、注入量によって、凹凸差がそれほどかわらない。もっとも深いところでも低注入量で 5 nm、高注入量で 6 nm 程度である。この理由は断面 TEM の結果により明らかになる。

断面 TEM 像と制限視野回折像を Fig. 3-11, 12 に示す。求められた欠陥サイズの注入量依存に関しては、低温注入の結果とともに Fig. 3-13 にまとめる。低温注入の場合と様相が違っている。おどろくべきことに、低注入量 1.0×10^{14} ions/cm² で、表面におよそ 30

nm 程度の厚さのアモルファス層ができています。アモルファス層とその下のマトリックスの界面には強い歪が蓄積されているようである。そして、ポイドのような欠陥ができています。2.1 × 10¹⁴ ions/cm² 注入サンプルでは、表面に深さ 100 nm ほどのセル状構造ができています。これ以上の注入量の試料すべての SAED には多結晶リングが示されています。さらに注入量が多くなると、欠陥の下のほうには丸く小さなポイドがたくさん形成されています。そして楕円形のポイドがいくつも縦に重なって欠陥構造が形成されています。この欠陥構造は、注入量とともに大きくなるが、しかし低温注入に比べてその増大率は小さい。また、ひとつのポイドが深さ方向に伸びる長さはたかだか 50 nm 程度であり、低温のようにきれいなセル状構造は形成できなかった。ポイド直径 (10-30 nm) および壁の厚さ (5 nm) はいずれも低温の場合より小さい。

3-4 考察

イオン注入によって固体内に導入された点欠陥の移動が、セル状構造形成の原因であることを検証することを主目的として、二つの実験結果を行なった。結果を整理すると以下の通りである。

注入量を増加させる、すなわち点欠陥の形成量が増加するとそれとともに欠陥構造体積は大きくなる (Fig. 3-5)。

基板温度を変えると、すなわち点欠陥の移動度を変えると形成される欠陥構造の様相が変化する (室温では、ポイド形成が活発になされる)。

前章で議論した注入初期の構造はポイドである。

ポイドは 30 nm の深さにほぼ等間隔に形成される (低温)。

形成されたポイド周辺には双晶が形成されている (低温)。

注入初期ではポイドの形状は丸いが、注入量増加とともに、表面と垂直方向に伸び、楕円形となり、やがて表面が破れセル状構造へと発達することが示された (低温)。

室温注入では注入初期に表面にアモルファス層が形成される。

以下、これらの結果に基づいて考察する。

3-4-1 セル状構造形成機構

上記結果中、 α と β は構造形成が点欠陥の移動に支配されているとする本研究で提案した形成機構モデルの妥当性を強く支持する。欠陥構造体積の増加は空隙体積あるいは壁成長の結果であり、これは空孔あるいは格子間原子の増加がなければ説明がつかないし、ポイド形成の挙動は空孔の移動度、すなわち温度に大きく影響を受けるからである。

しかしながら、この説明だけでは定性的に過ぎるおそれがあるので、ここでは、もう少し定量的な議論をしよう。

電子顕微鏡写真から、セル状構造は以下の過程で発達することが明らかである。

ポイド形成(イオン射程の深さに)

ポイドの粗大化(ポイド面積密度一定、球状 楕円球状)

表面に垂直方向へのポイド成長(筒状セル)

から β にかけてのこの成長は、注入によって形成される点欠陥 (= 原子空孔と格子間原子) の移動によって進められる。このことを以下に示す。

Fig. 3-14 は表面(および表面近傍)にできる欠陥構造の量を空隙体積で評価したものであり、横軸に注入量 D 、縦軸に空隙体積 V がプロットされている(Fig. 3-15 は欠陥構造の固体部分の体積を示している)。低温注入(黒丸)の場合、 $D=4.0 \times 10^{14}$ ions/cm² 以下(低注入量)とそれ以上(高注入量)で V - D の挙動が大きく変わっている。低注入量では D が増えたときの V の増加は緩やかであるが、高注入量では急激である。一定の注入量に対しては、同じ数の点欠陥が生じるはずであるので、このように V/D が変わるのは少しおかしいようであるが、しかしこのことは、点欠陥の挙動によって無理なく説明できる。

イオン注入によって形成されるフレンケルペア(格子間原子と原子空孔の対)は注入量 D (ions/cm²) に比例する。1 個のイオンの注入によって T 対のフレンケルペアが生成される。生成した原子空孔と格子間原子は大部分合体消滅するが、一部は合体消滅を免れ、生き残る。その割合を P とすると試料表面近傍には単位面積あたり $P \cdot T \cdot D$ 個のフレンケルペア(格子間原子と空孔)が存在する。

ポイドの形成および 3 次元的成長は基本的に空孔の集合、吸収によって説明される。低注入量では、ポイド形状は球あるいは楕円球であり、上記 α および β の過程における空隙の成長は合体消滅から生き残った原子空孔を吸収したためであると考えて良いだろう。すなわち

$$V = \Omega \cdot P \cdot T \cdot D \quad (1)$$

は 1 原子あたりの格子体積であり、GaSb の場合 $4.123 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ である。TRIM コード⁹⁾を用いたシミュレーションによると、60 keV Sn イオンを GaSb に照射によって、1 個の Sn^+ あたり、約 3200 個のフレンケルペアができるので T の値としてこれを採用する。注入量 $D = 4.0 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の時、単位面積あたりの全空洞体積は $V = 1.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ であるので、(1) 式より生き残った原子空孔量の割合として $P = 0.0343$ が得られる。

高注入量の場合、ポイドは表面に垂直な方向に 1 次元的に成長している。ポイドが空孔を吸収して増大する機構では、 P として 0.132 という値を必要とするのは不可能である。格子間原子が壁に移動しこれを押し上げる機構を加味した場合は次のようになる。ポイド直径を $2r$ 、壁の厚さを t 、 N を単位面積あたりのポイド個数、 L を壁(ポイド)の高さの増加量、とする。 L_v 、 L_f は L の内訳であり空孔の寄与分および格子間原子の寄与分である。空洞体積の増加分は以下のようにして注入量増加量と結び付けられる (Fig. 3-16 参照)。

$$\Delta V = N \cdot (2r)^2 \cdot \Delta L = N \cdot (2r)^2 \cdot \Delta L_v + N \cdot (2r)^2 \cdot \Delta L_f \quad (2)$$

右辺第 1 項は、原子空孔がポイドに吸収されることによる空隙体積増加分であり、第 2 項は格子間原子が壁を押し上げることによって増加する空隙体積である。これらの項は注入量増加量 D と次の関係にある。

$$\Delta L_f \cdot (2\sqrt{N} \cdot t - N \cdot t^2) = \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D \quad (3)$$

$$N \cdot (2r)^2 \cdot L_v = \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D \quad (4)$$

より

$$\Delta V = \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D + \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D \cdot N(2r)^2 / (2\sqrt{N} \cdot t - Nt^2) \quad (5)$$

ここでは、Fig. 3-16 に示すように、断面が $2r \times 2r$ の矩形をした空洞が表面に垂直方向に成長していると考える。単位面積あたりのポイド個数として表面 SEM 像より求めた $N = 1.9 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 、壁の厚さとして TEM 像より求めた $t = 86 \times 10^{-8} \text{ cm}$ を使うと $2r = 639 \times 10^{-8} \text{ cm}$ となる。これらの値を使うと(5)式は

$$\Delta V = \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D + 7.46 \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D = 8.46 \Omega \cdot P \cdot T \cdot \Delta D \quad (6)$$

となり、注入量増加によって欠陥構造の高さが急激に増加することを説明できる((1)式と比べてみるとよい)。D = 4.0×10^{14} ions/cm² から 8.9×10^{14} ions/cm² に増加したとき、空洞体積は $V = 1.55 \times 10^{-5} - 1.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 1.37 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ 増加するが、このためには P = 0.0250 の割合のフレンケルペアが生き残って、セル形成に参加すれば良い。この値は低注入量の時に求めた値とほぼ同等であり、点欠陥移動がセル状欠陥形成を支配しているとする著者の考えを強く支持する。

室温注入の場合は、注入初期の潜伏期を除いては注入量と空隙体積は比例している。(1)式を適用すると、P = 0.111 が得られる。空孔および格子間原子双方がボイド形成に寄与するとしても照射によって形成されるフレンケルペアの実に 5.6% が生き残ることになり、低温にくらべて 1.6 倍程度大きい。この理由は照射中に原子空孔の移動が活発なことに帰せられよう。断面 TEM 像に観察されるように、室温注入ではボイドが表面から次から次へと重なって形成されている。このことは、1 個のイオンが注入されたことによって形成される原子空孔(無論格子間原子も)が自由に孤立して存在せず、移動して集合体をつくる、あるいはすでに形成されている集合体に吸収されることを示している。次のイオンによって形成される格子間原子と原子空孔は合体・消滅すべき相手を見出す確率が格段に低くなる。そのため、かなり多くのフレンケルペアが生き残り、多数のボイドが形成されるのであろう。以上の考察の内容をまとめる。セル状構造の形成過程は、注入によって導入される点欠陥の移動によって説明できる。半定量的な解析によれば、ボイド形成からその成長までは主として原子空孔の効果がその体積増大に寄与し、セル構造の成長では格子間原子が寄与している。

3-4-2 欠陥形成の初期

セル状構造の出発点は何であるのか、前章の課題として残されていた。前章では、表面に盛り上がったところと窪んだところができる可能性と、表面直下にボイドができる可能性をあげたが、本章の実験結果は、ボイドが出発点(項)であることを明らかにした。本小節ではその形成機構について考える。

ボイドは原子空孔が立体的に集合したものである。それゆえ、他の 2 次欠陥(面状欠陥)より、その中にはるかに多くの空孔を含む。小さなボイドは通常、稠密面で囲まれた形をしており、面心立方金属中では 8 つの(111)に囲まれた 8 面体として現われる¹⁰⁾。金属

ではボイドは通常 $T_m/3$ - $T_m/2$ の温度範囲で重照射された材料に現われる¹¹⁾。この理由は、導入された原子空孔は動ける必要があるが、回復再結晶が生じるほどマトリックス原子が移動できてはならないからである。金属中ボイドの発生については、核生成・成長のモデルを軸にしてかなり研究が進められている¹²⁾。半導体についてこの種の研究は見当たらない。

GaSb では $T_m=985$ K であり、ボイドが活発に現われるは 330-490 K ということになる。本研究の低温イオン注入では 150 K 程度であり、この温度領域からはるかに低く、原子空孔のある程度長範囲な移動は起こりそうも無いので、通常の核生成・成長の図式で説明するのは難しい。それゆえ導入された原子空孔は、イオンレンジを中心として結晶中にとどまるであろう。実際、 1.0×10^{14} ions/cm² 試料では、イオンレンジ内(表面から 50 nm ぐらいの深さ領域)に 5.2×10^{22} /cm³ のフレンケル対が形成され、その 3.4%が消滅をまぬがれるとして、 1.8×10^{21} /cm³ の原子空孔が表面注入層に残されており、これは注入領域の全格子点の実に 7%にもなる(形成された欠陥に含まれる空孔量はほとんど無視できる)。それゆえ、注入層には大きなエネルギーが蓄積される。注入量の増加により空孔量がある臨界値をこえると、表面からイオンレンジ程度の深さまでの結晶格子は空孔を保持できなくなり、原子空孔が集合してボイドを作ること、このエネルギーが開放される。GaSb の場合、臨界空孔量は 7-14%程度の間にあると見積もられる。

実験結果はこのボイド形成の考えを支持している。ボイドは、もっとも点欠陥形成が多いと見られる深さのところにてできており、ボイドの大きさはほぼ一様で、しかも等間隔である。空孔の熱活性化過程による移動によってできるのであれば、もっと乱雑に配列するはずであるし、またもっと小さなボイドが高い密度でできるはずである。

3-4-3 アモルファス化

本実験では注入により GaSb のアモルファス化(非晶質化)が引き起こされる。ここではセル状構造形成過程におけるアモルファスの役割について考察しておく。

室温では、低注入量(1.0×10^{14} ions/cm²)で生じる。通常、アモルファス化は低温ほど生じやすいと考えられているが、これは必ずしも正しくない。アモルファス構造は熱的には準安定な状態なのであって、注入領域がアモルファス化するためには、照射によって乱された原子(および欠陥)のある程度の移動が必要である。室温では原子移動がある程度可能なので、注入されたままの不安定な状態(7%もの原子空孔を含む結晶は安定とは思えない)から、準安定なアモルファス構造になったものであろう。低温注入と異なる欠陥構造(=ボイドのパイルアップ)をつくっているがこれは低注入量でまずアモルファス層が形

成されることによるものと考えられる。結晶に比べアモルファスは最近接の原子の種類とその位置を厳密に選ばない。このことは、原子（および点欠陥）の移動が結晶よりはるかに容易に起きることを意味する。それゆえ、室温注入では、アモルファス層中で原子空孔が活発に移動し、ポイドが形成され易くなる。このため、ポイドのパイルアップが生じる。

低温では、ポイドが発生し成長してから、壁がアモルファスになる (8.9×10^{14} ions/cm²)。室温にくらべ 8 倍の照射量であるが、原子移動がほとんど生じないためである。しかし、アモルファス化すると、セル状構造は急激に成長している。ここでもアモルファス中での原子移動が大きいので壁の成長が速くなったためである。特に、壁下部は周辺から集まった格子間原子のシンクとなっているものと考えられる。

アモルファスは原子移動が活発であることに加え、結晶に比べ表面エネルギーが小さいと考えられる。結晶の場合、表面では結合が切れ、いわゆるダングリングボンドができる。これはエネルギー的に大変不利であるが、アモルファスの場合、そもそも内部にかなり高い密度のダングリングボンドを含み (Si や Ge で 10^{19} - 10^{20} /cm³)、表面積が増加してもエネルギー的にあまり不利がないと言える。そのため、本実験で観察されたような表面積の大きな構造が可能となる。

3-4-4 セル状構造形成モデル

注入量および基板温度を変化させた実験より、点欠陥の挙動がセル状構造形成に支配的であることが証明された。それらを基に改良した形成機構を Fig. 3-17 示す (低温イオン注入)。まず注入初期にポイドが形成される。Sn⁺イオンの注入によって、試料表面近傍 (50 nm 程度の深さまで) には原子空孔と格子間原子が形成されるが、これらの欠陥はかなりの部分が合体消滅するものの一部は生き残る。ポイドとポイドの間では、表面が近いので生き残った欠陥も近くの表面に逃げほとんど消滅する。一方ポイドの下では、形成された原子空孔は近傍に留まるが、格子間原子は低温でも移動度が大きいので、比較的遠くに移動する。壁下部に、周りの窪んだ所から流れ込んだ格子間原子はさらに表面を盛り上げらせ、壁が形成される。結果的にポイドが縦方向に成長し、破裂することによってセル状構造が形成される。

Figure 3-18 室温でイオン注入したときの形成機構を示す。室温注入では低温注入と同様に注入初期にポイドが形成される。しかしながら室温では原子空孔、格子間原子ともよく移動する。さらなるイオン注入によってポイドの底に形成された原子空孔は集合し、新たなポイドを形成する。そしてポイドがパイルアップした構造が形成される。

3-1 結論

本章では、提案した点欠陥の挙動に基づく、形成モデルを確かめるための実験を行った。提案したモデルでは、セル状構造形成はイオン注入によって形成される点欠陥挙動に支配されている。それを確かめるために、Sn イオンの注入量と基板温度によって、点欠陥の形成量および点欠陥の移動度を変え、形成される構造の形状を調べた。

低温注入の場合 2.0×10^{14} ions/cm² サンプルで、直径約 50 nm の球形ポイドが 30 nm の深さ(ほぼイオン飛程に相当)にほぼ等間隔(60 nm 程度)に形成されている。注入量が増すと楕円球、さらに増加すると、縦に長いセルへと発達する。壁の厚さ、ポイド(あるいは穴)の径にはあまり変化はないが、注入量に比例して壁の高さつまりセルの深さは大きくなっている。

室温注入の場合、低注入量 1.0×10^{14} ions/cm² では、表面にアモルファス層が観察された。高注入量では欠陥の下のほうには丸く小さなポイドがたくさん形成されている。そして楕円球形のポイドがいくつも縦に重なって欠陥構造が形成されている。

注入量を増加させる(=点欠陥の形成量が増加する)とそれとともに欠陥構造体積は大きくなり、基板温度を変える(=点欠陥の移動度をかえる)と形成される欠陥構造の様相が変化する。この結果は、構造形成が点欠陥の移動に支配されているとする本研究で提案した形成機構モデルを強く支持する。

さらに、欠陥量とセル構造の大きさに関して半定量的な考察を行い、注入により形成される点欠陥の挙動によってセル状構造が形成されることを説明した。

これらの結果に基づいて、セル状構造形成機構のモデルに改良を加えた。

Table 3-1 Ion dose and substrate temperature.

Substrate Temperature	147	132	151	150
Dose (ions/cm ²)	1.0×10^{14}	2.0×10^{14}	4.0×10^{14}	8.9×10^{14}
Substrate Temperature	Room Temperature			
Dose (ions/cm ²)	1.0×10^{14}	2.1×10^{14}	4.1×10^{14}	8.1×10^{14}

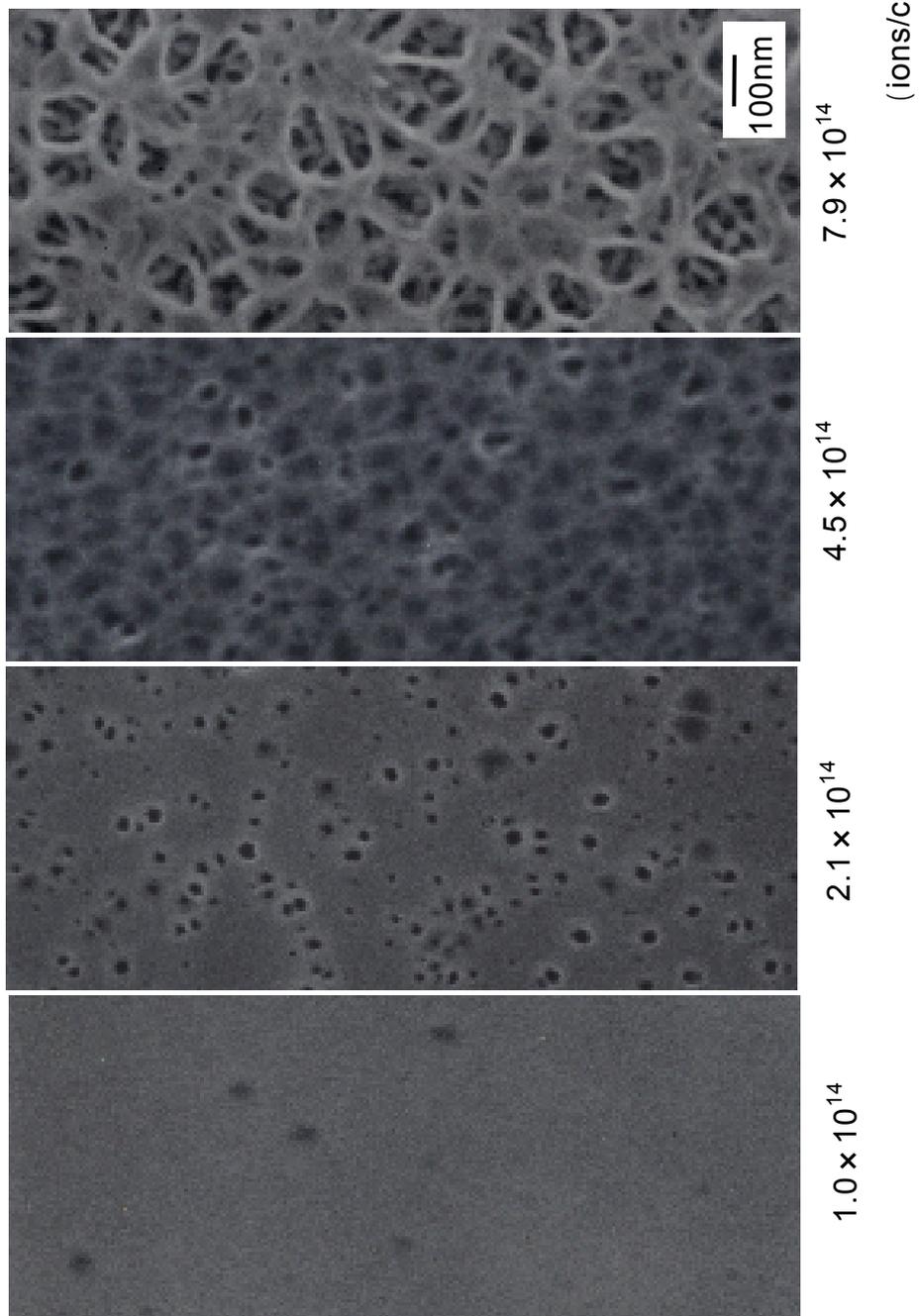


Fig. 3-1 FE-SEM images of GaSb surface implanted with 60 keV Sn⁺.

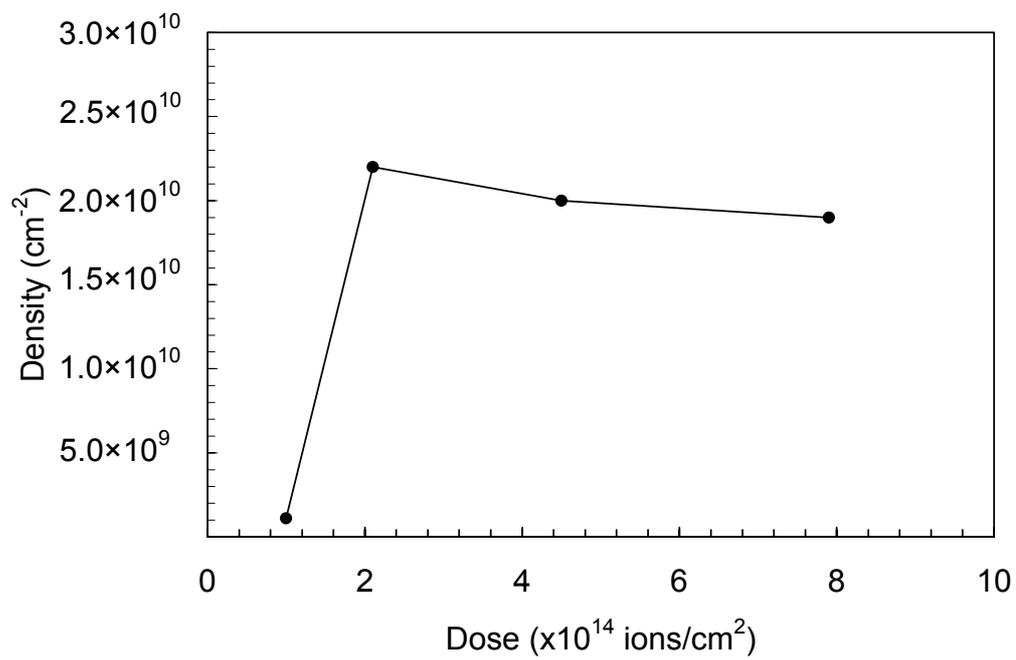
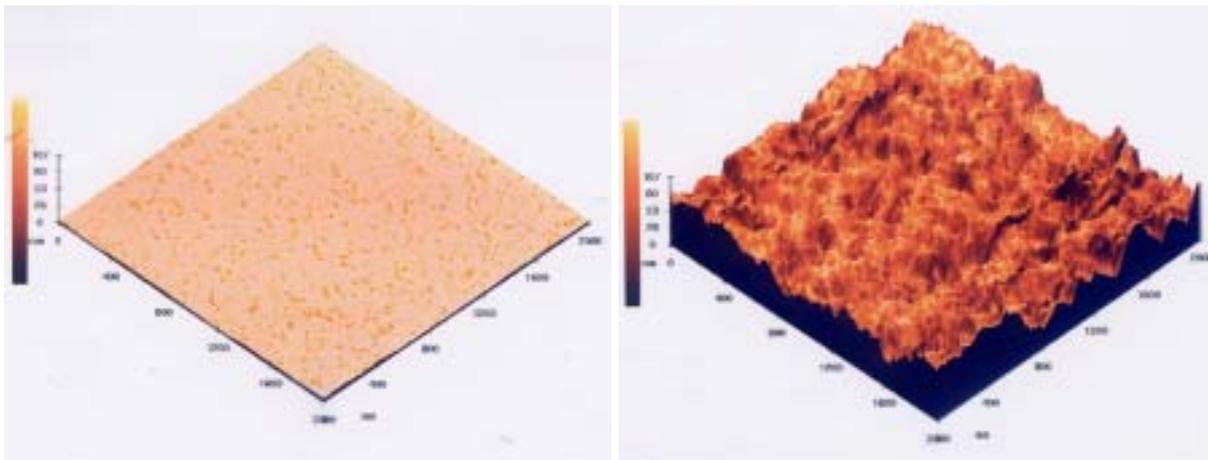


Fig. 3-2 Dependence of the cavity density on ion dose.



4.0×10^{14} ions/cm²

1.2×10^{15} ions/cm²

Fig. 3-3 AFM images of GaSb surface implanted with 60 keV Sn⁺ at a low temperature.

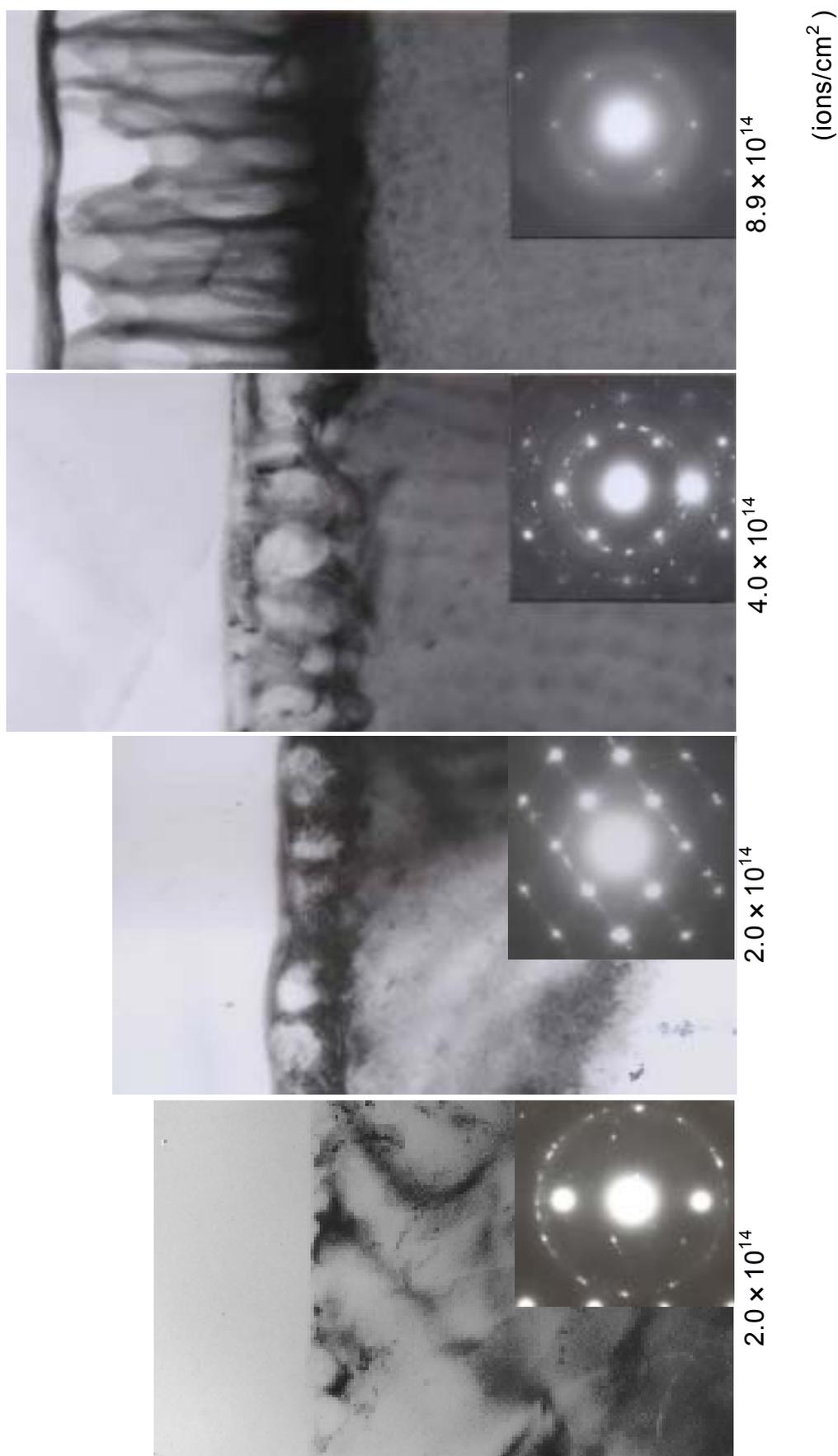


Fig. 3-4 The cross-sectional TEM image and SAED of GaSb surface implanted at a low temperature.

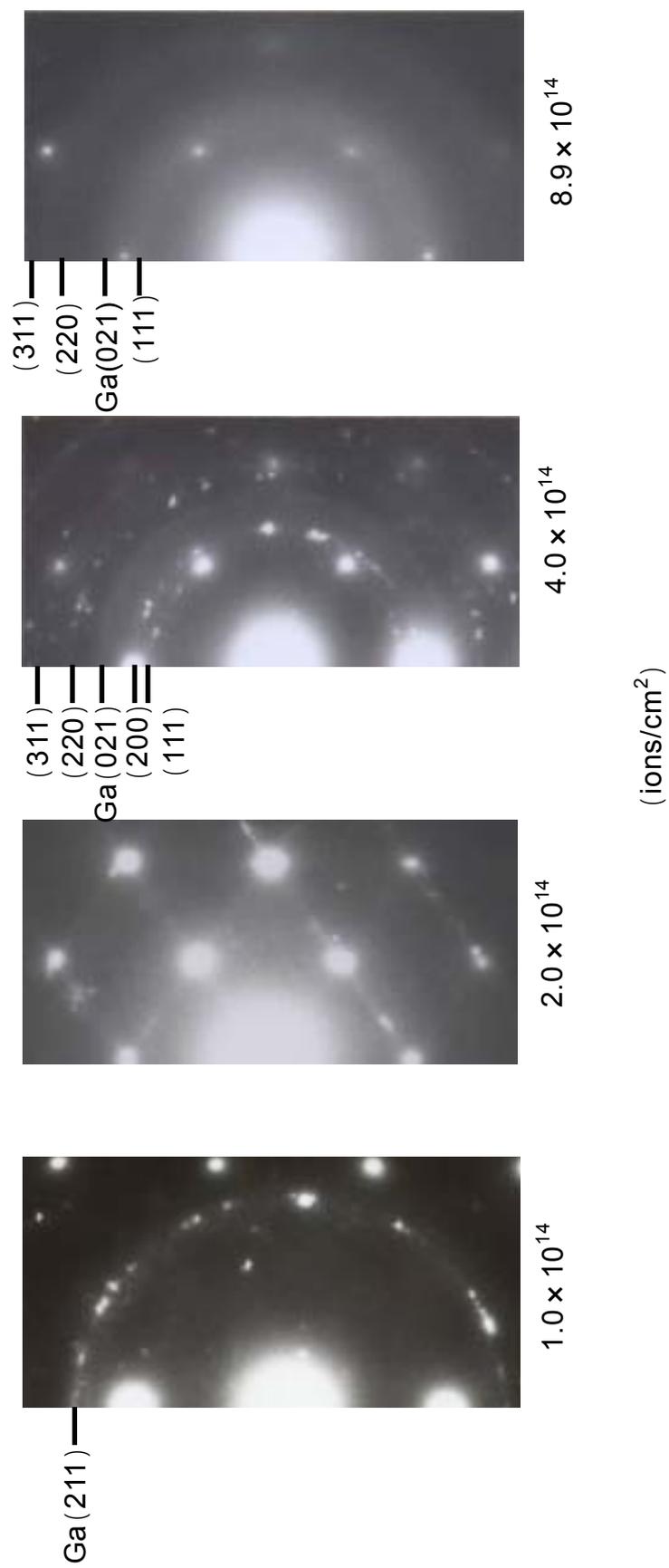


Fig. 3-5 The index of the diffraction patterns in GaSb implanted at a low temperature.

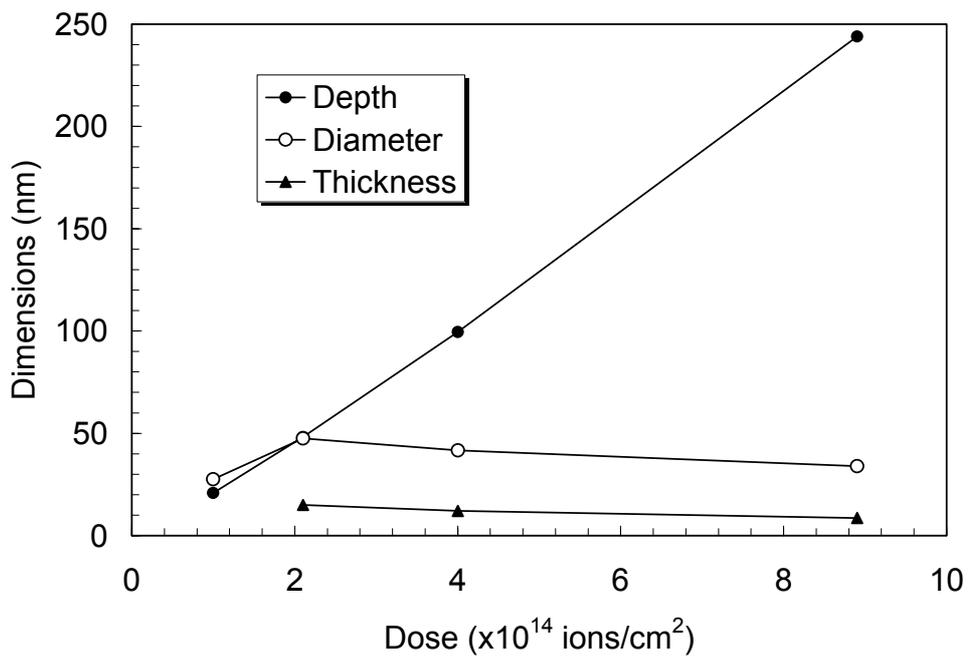


Fig. 3-6 Dependence of defect dimensions on ion dose on GaSb surface implanted by 60 keV Sn⁺.

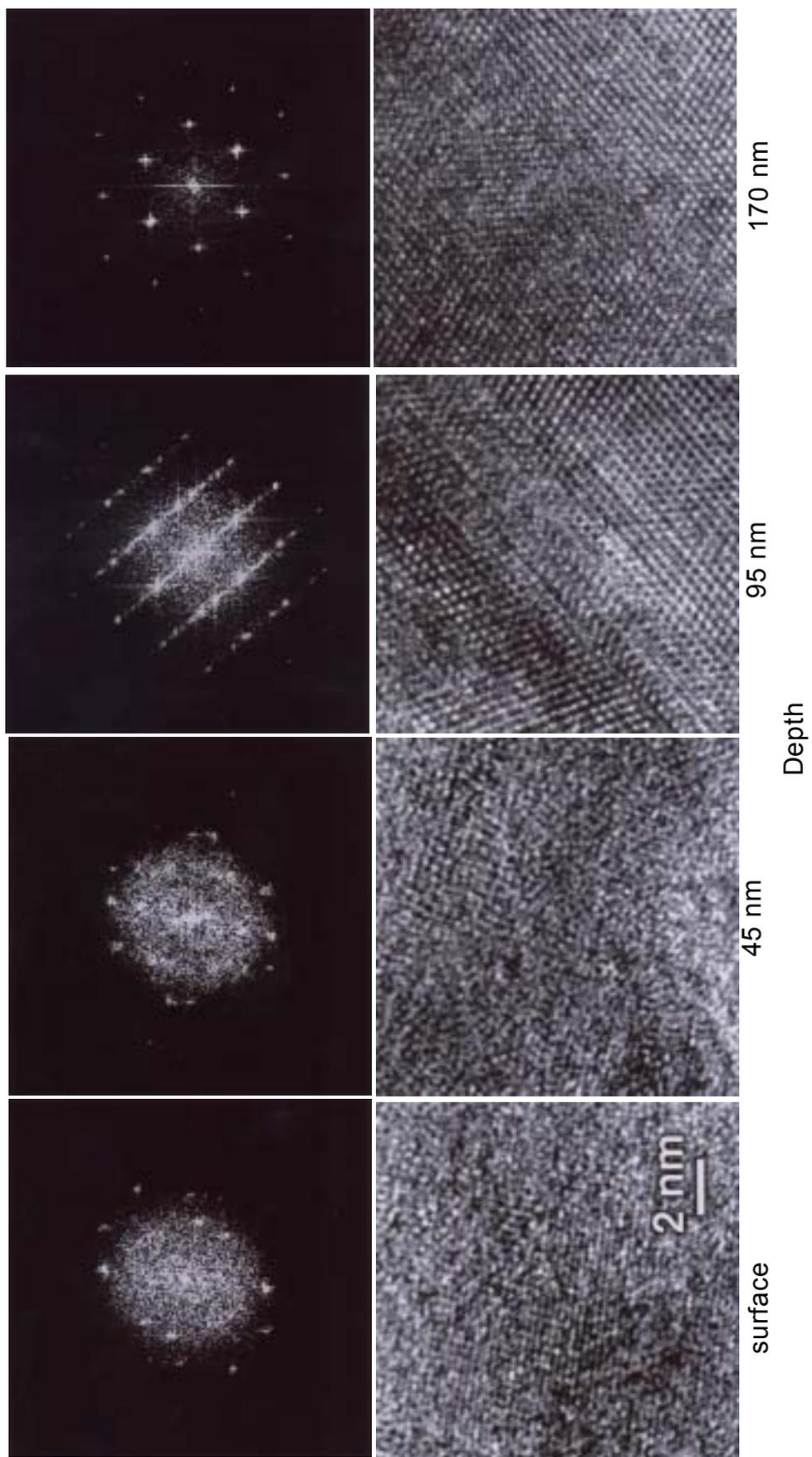


Fig. 3-7 Electron diffraction patterns obtained by Fourier transformation of HRTEM images are shown as a function of the depth from the surface (4.0×10^{14} ions/cm²).

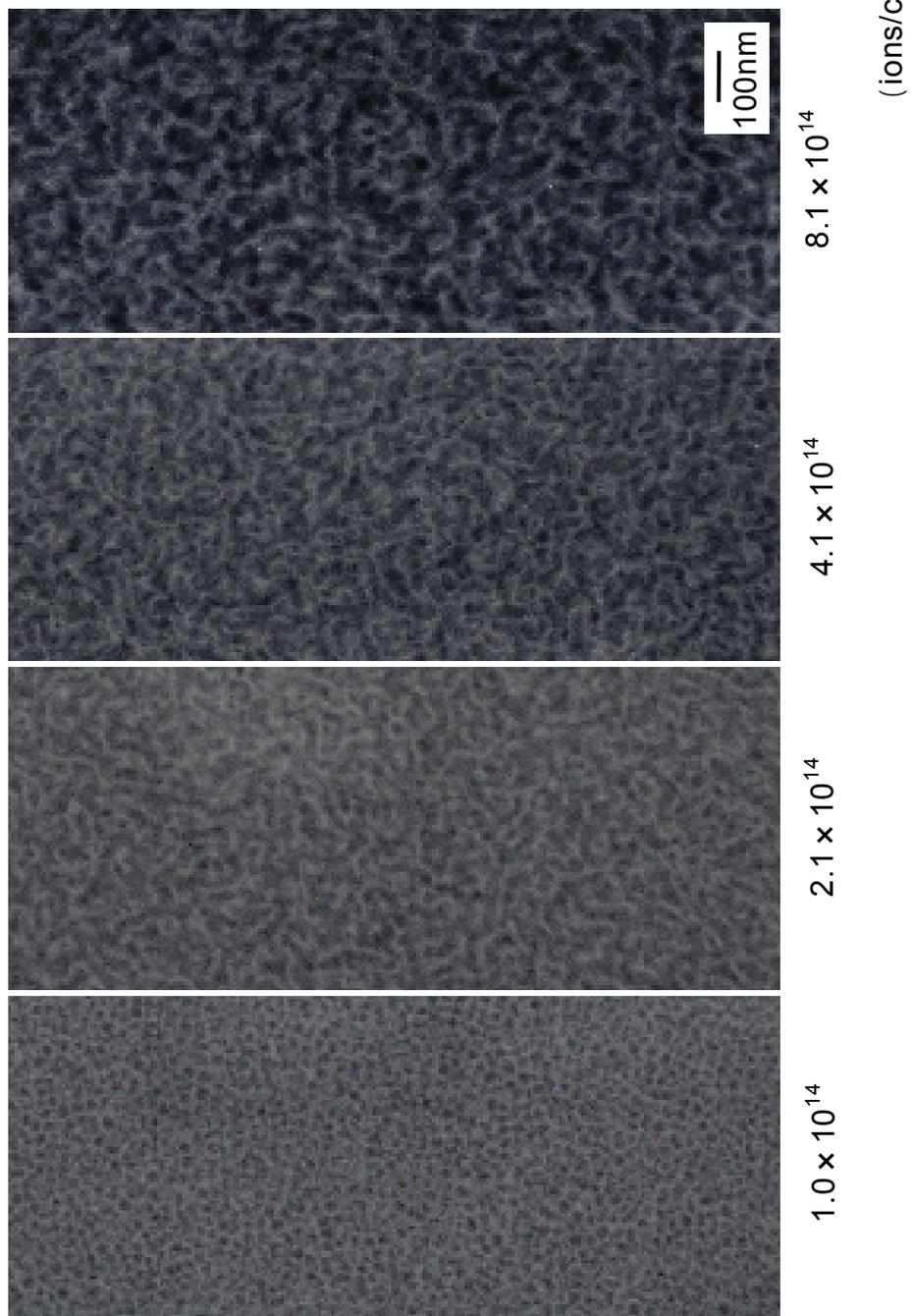


Fig. 3-8 SEM images of GaSb surface implanted with 60 keV Sn^+ .

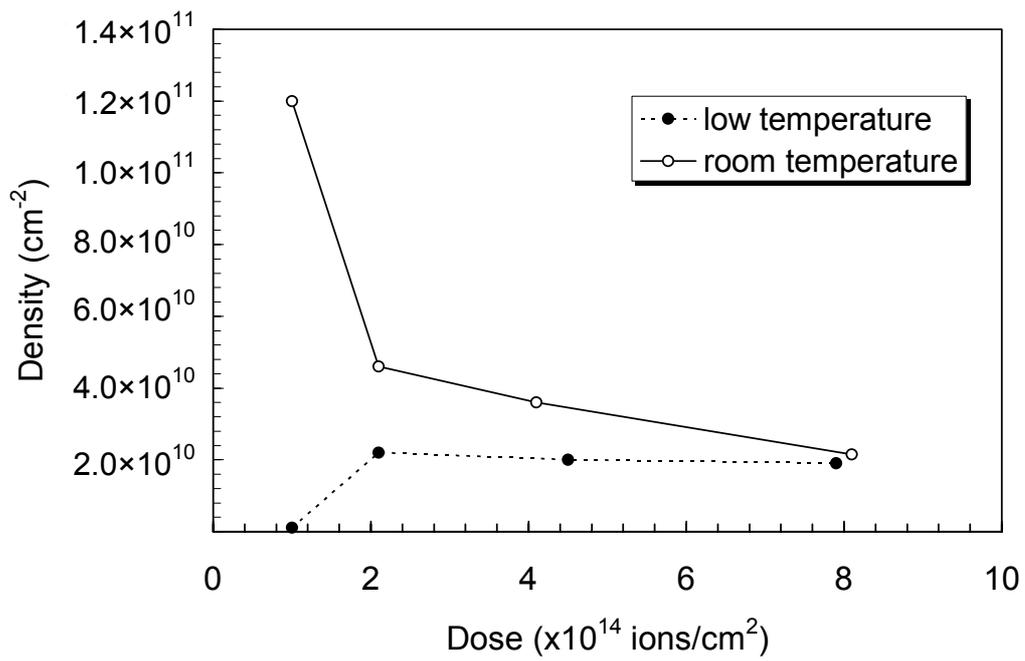
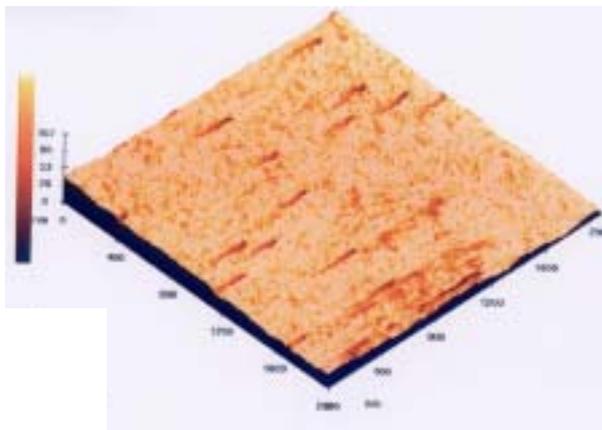
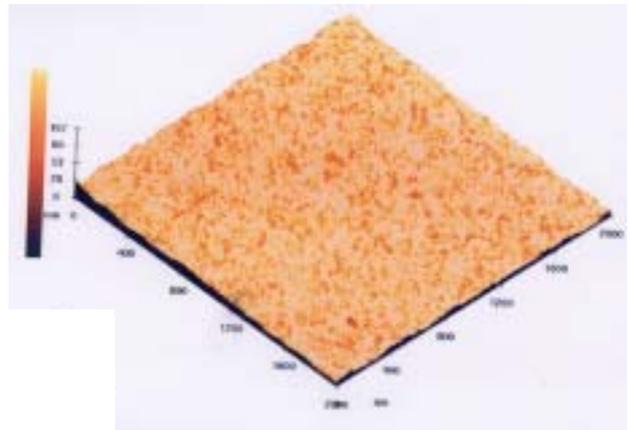


Fig. 3-9 Dependence of the cavity density on ion dose.



4.1×10^{14} ions/cm², RT



8.1×10^{15} ions/cm², RT

Fig. 3-10 AFM images of GaSb surface implanted with 60 keV Sn⁺ at room temperature.

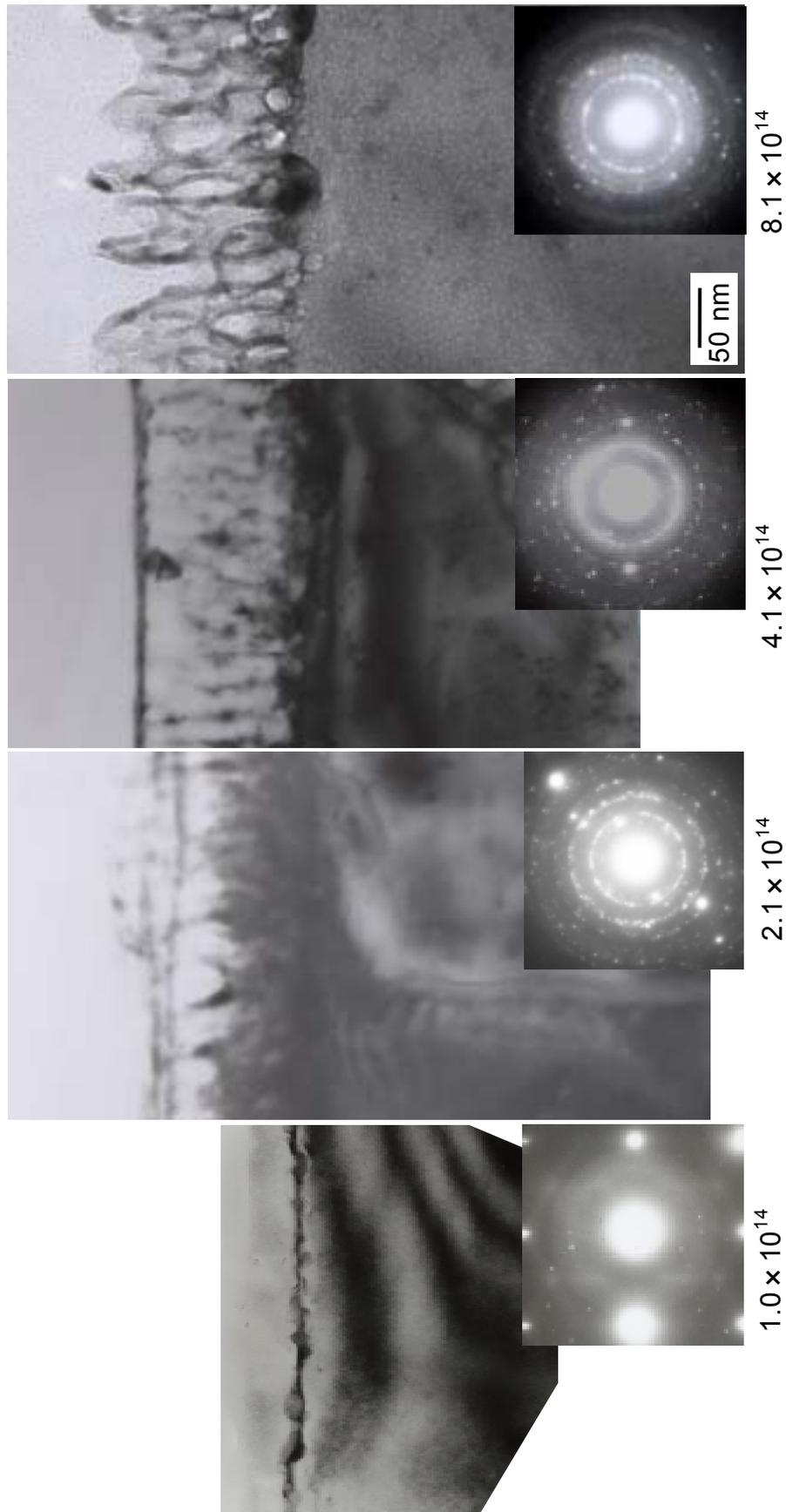


Fig. 3-11 The cross-sectional TEM image and SAED of GaSb surface implanted at room temperature. (ions/cm²)

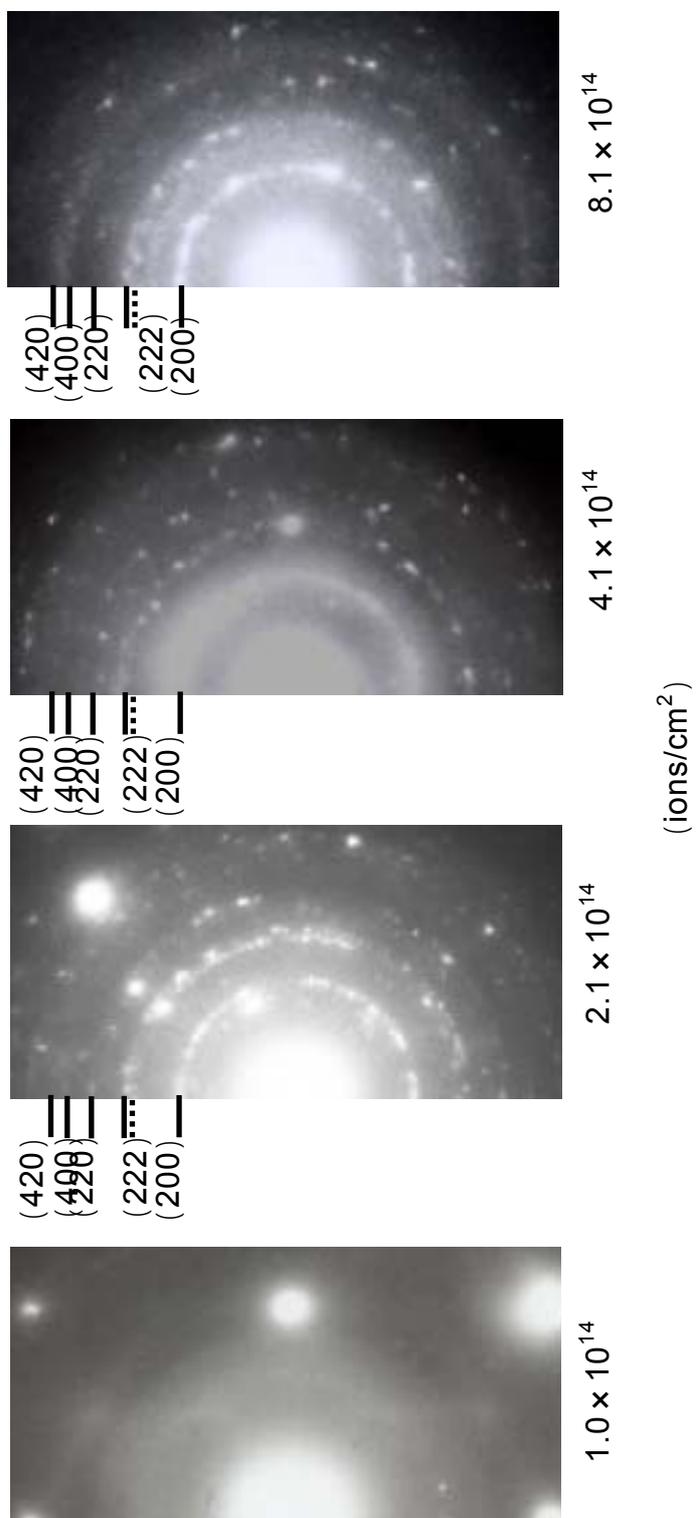


Fig. 3-14 The index of the diffraction patterns in GaSb implanted at room temperature.

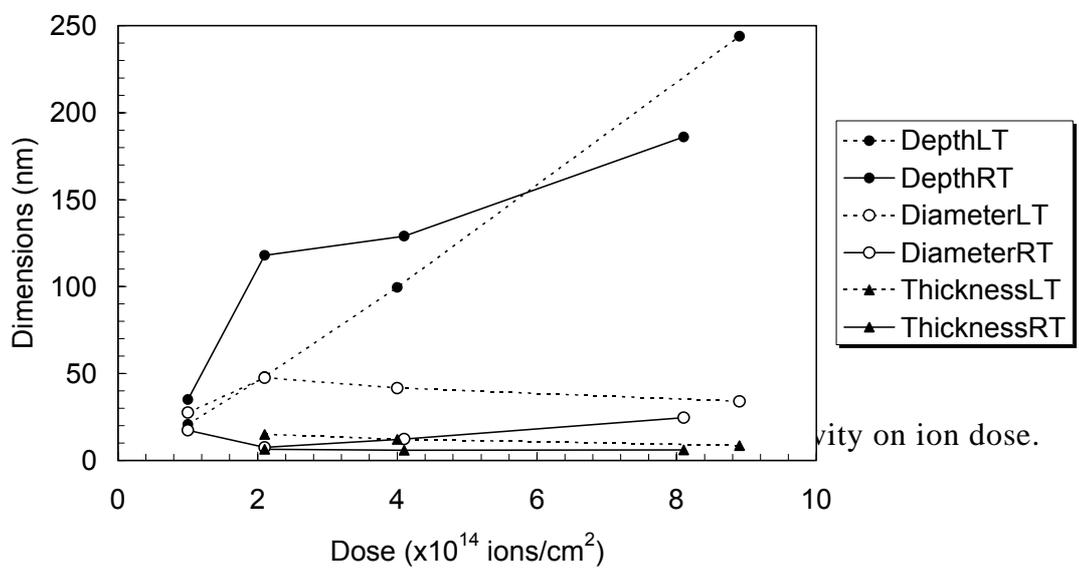


Fig. 3-13 Dependence of the defect structure on ion dose.

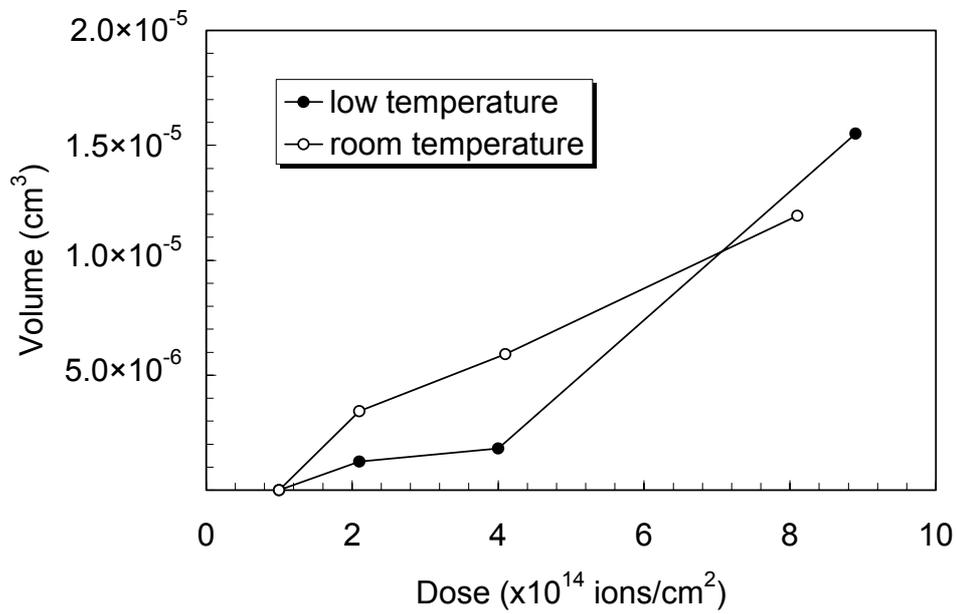


Fig. 3-14 Dependence of the volume of the cavity on ion dose.

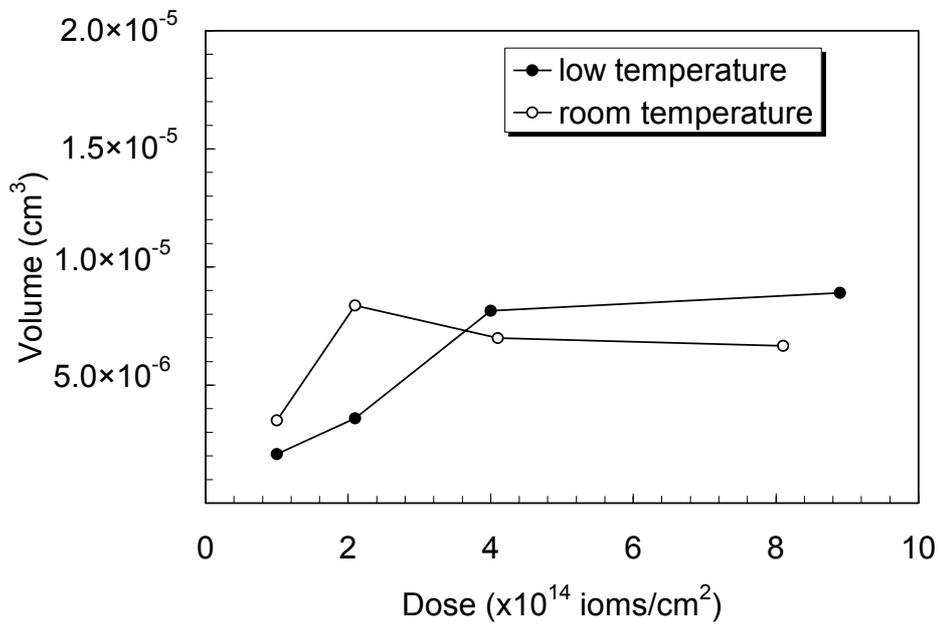


Fig. 3-15 Dependence of the volume of the defect structure on ion dose.

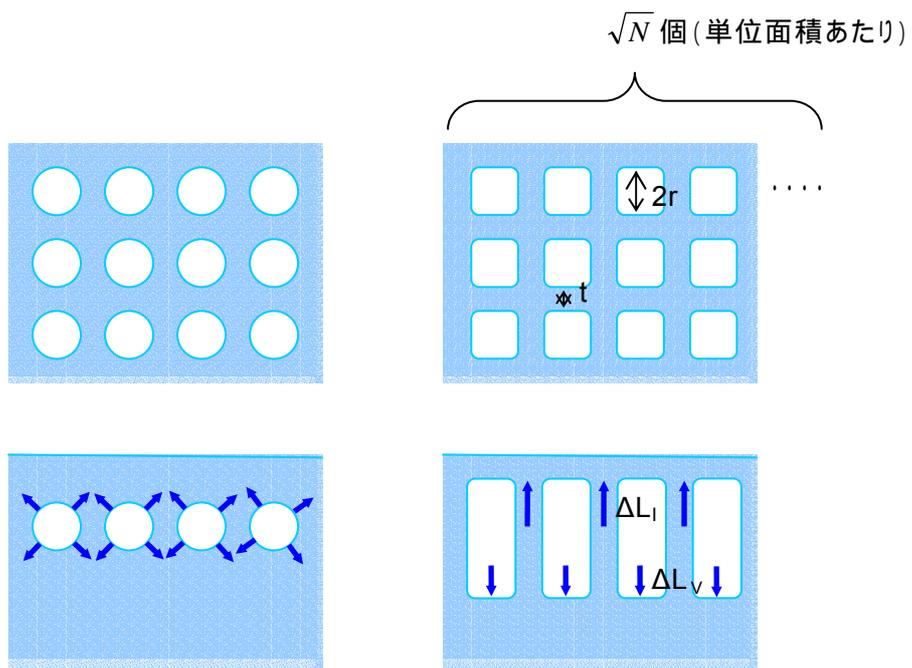


Fig. 3-16 Illustration of structure used for calculation.

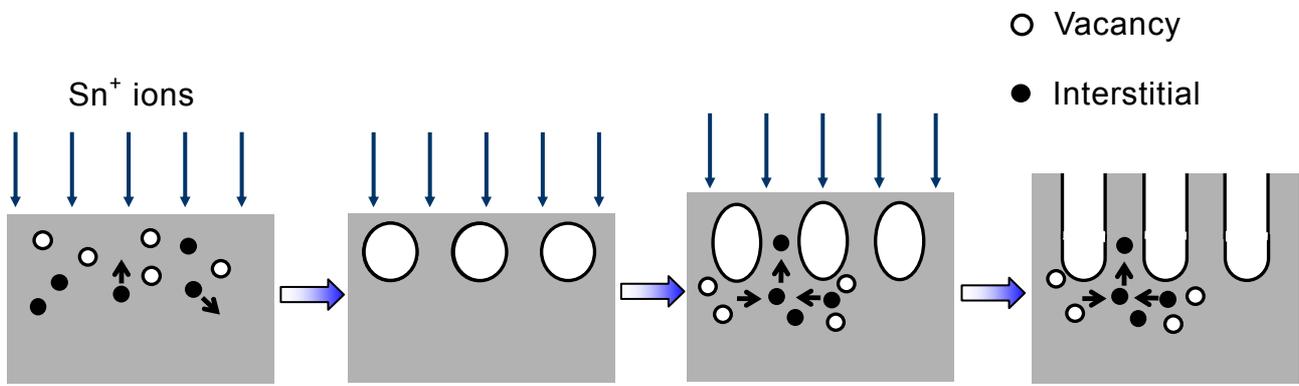


Fig. 3-17 The cross-sectional TEM image (bright field) and diffraction pattern of GaSb implanted with 60 keV Sn^+ at a low temperature.

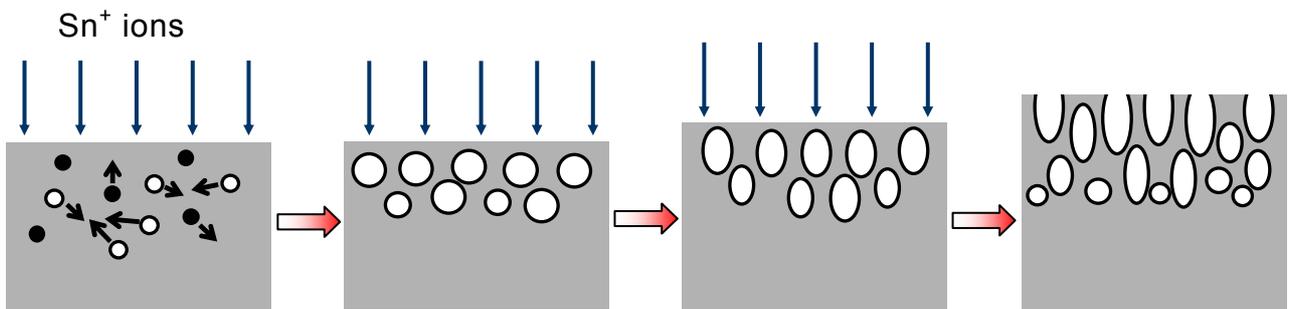


Fig. 3-18 The cross-sectional TEM image (bright field) and diffraction pattern of GaSb implanted with 60 keV Sn^+ at room temperature.

第 4 章 熱アニールによる結晶性の回復

4-1 序

セル状構造はサブミクロン以下の微細なセルの集合であり、しかもそのアスペクト比は、5-10 ときわめて高い。この構造には、多方面の応用が考えられるが、とりわけ電子・光デバイス材料としての応用が魅力的である。これは、今後本研究の進むべきひとつの重要な方向である。

電子デバイス材料では多くの場合良い結晶性が望まれる。しかしながら高注入量のイオン注入によって GaSb に形成されるセル状構造の原子配列は大きく乱されている。壁の部分はアモルファス化されており、壁下部も 80 nm の深さにわたって強い損傷を受けている(2 章参照)。イオン注入という手法は物質内に熱的に非平衡な過程を引き起こすため、この結晶構造の擾乱は避けられない。第 3 章で見たように、セル状構造を十分発達させるためには、表面層の原子配列の乱れ、特に壁のアモルファス化が必要と推察される。本章では、将来の電子デバイスへの応用を見据えて、配列の乱れの回復、特にアモルファス化した壁の再結晶化を試みた。

通常の半導体デバイスプロセスでは、イオン注入した不純物を電氣的に活性化するために、注入時に結晶中に導入された格子欠陥を除去し、不純物を格子位置に置換するための熱処理(アニール, anneal)を行う。元素半導体 Si の場合は、構成元素がただひとつであること、また、その熱酸化膜が極めて良好な表面保護膜としても作用する等の理由により、回復のための熱処理は比較的単純である。

ところが、化合物半導体の場合、構成元素が複数あり、一般にその一方の解離圧が高く、裸のままで熱処理すると、結晶の変性や格子欠陥の導入が起こり目的を達成することができない。Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体では普通Ⅲ族元素の蒸気圧がⅤ族のそれよりも高い。たとえば、850 °C での GaAs における Ga と As の平衡蒸気圧はそれぞれ 1×10^{-7} torr および 1.5×10^{-6} torr であり、As 圧が約 1 桁高い。また InP では 850 °C における P 蒸気圧は In 蒸気圧より約 2 桁近くも高い。さらに、化合物半導体の自然酸化膜は、熱的にも安定なものが得にくく、熱処理用の表面保護膜として使えない。したがって化合物においては、

アニールによる結晶の変性を極力防止しうる適切な技術が不可欠となる。このために、一般には、より解離性の高い構成原子の蒸気圧下でアニールする方法(キャップレスアニール)、構成元素の外部への拡散を防止しうる保護膜で表面を被覆してアニールする方法(キャップアニール)が採用されている¹⁾。

本章では、熱アニールによる結晶性の回復を X 線回折および電子顕微鏡観察によって調べた。アニール条件については Taniwaki 等の GaAs へのイオン注入後のアニール実験²⁾を参考に、400 °C、30 分、水素雰囲気で行なった。アニール温度は同じ化合物半導体では GaAs では 800 °C 以上でなされるが、これはドーパントの完全な活性化のために必要とされる温度であり、固相エピタキシャル成長そのものは 400 °C で生じる。本研究における当面の問題はエピタキシャルによる結晶性の回復であり、それゆえアニール温度は 400 °C とした。GaAs の場合、この温度での As 解離はほとんど問題にならないので、飽和蒸気圧が As より小さい、Sb を III 族元素として有する GaSb の場合、水素気流中アニールで十分であろうと考えた。

4-2 実験方法

(100)GaSb に 60 keV で加速した Sn イオンを注入した。注入量は 7.9×10^{14} ions/cm² である。その後水素雰囲気中で 400 °C、30 分アニールを行った。詳細は Table 4-1, 2 に示す。X 線回折装置を使用し、薄膜法(2 法)により表面近傍の結晶構造を調べた。表面組織観察には FE-SEM、断面構造観察には FE-TEM、元素分析には TEM に搭載された EDX を用いた。

4-3 実験結果

4-3-1 X 線回折

アニール前後の X 線回折結果を Fig. 4-1 に示す。測定方法は薄膜法(2 法)を用いた。2 θ = 82 °、96 °、98 ° 付近の大きなピークは GaSb の単結晶のピークである。アニール前の試料には 2 θ = 20 ° ~ 30 °、また 2 θ = 40 ° ~ 50 ° の間にブロードなピークが観察された。しかし、アニール後にはこれらのピークはなくなり、鋭いいくつかのピークになっている。このことから、このブロードなピークはアニール前の試料がアモルファスであり、アニールによって結晶化したことがわかる。また観察されたアニール後のパターンに金属 Sb のピークがいくつか確認された。Ga のピークは、Sb やサンプル台であるステンレスのピーク

クと重なっているため、はっきりとは確認できなかった。

4-3-2 表面 SEM 観察

Figure 4-2 にアニール前後の SEM 像を示す。アニール前とアニール後では表面で見
る限りでは顕著な変化は確認できなかった。

4-3-3 断面 TEM 観察

Figure 4-3 にアニール前後の断面 TEM 像とその制限視野回折像を示す。アニール後
のセルの大きさは直径 ~ 50 nm、深さ ~ 120 nm、壁の厚さ ~ 30 nm であった。アニール前
と比較して直径は変化がなかったが、壁が縦方向に収縮し、それとともに壁の厚さが増加
していた (Table 4-3)。縦に長かったセル構造が、アニールによって丸みを帯びた構造に
変化していた。また制限視野回折像には、アニール前はアモルファスであった結晶構造
が多結晶になったことが示されている。

EDX による元素分析の結果を Fig. 4-4 に示す。点線で示したところから上がセル構造
が形成されている部分である。壁に Sb が少なくなり、Ga : Sb の濃度比は 4:1 にまで変わ
っている。アニールによって表面から Sb が蒸発したのと考えられる。

4-3 考察

アニール結果を整理すると

アモルファスであった壁は Ga および Sb に相分離して多結晶化した。

セルは縦方向に 50% 程縮小し、形状は元のポイドのように丸くなった。

壁の Sb 濃度が Ga の 1/4 程度に減少した。

これらのドラスティックな表面層の変化が生じた理由について考える。まず Sb 濃度が
急激に減少したのは、アニール中の Sb の基板からの解離によるものと考えた。Ga、Sb、
Sn のそれぞれの飽和蒸気圧について調べた。

まず、Ga、Sb、Sn の蒸気圧の温度依存を Fig. 4-5 に示すこれは、物理定数表の元素
の蒸気圧から次の式を使って求めたものである³⁾。

蒸気圧 p (mmHg) と温度 T (K) の関係は下に示す一般式で表される。

$$\log_{10} p = \frac{A}{T} + B \log_{10} T + CT + DT^2 + E$$

(簡単には B=C=D=0)。これより Ga、Sb、Sn の 400 °C でのそれぞれの蒸気圧は 4.7×10^{-14} mmHg、 1.4×10^{-5} mmHg、 1.7×10^{-15} mmHg である。Sbの方がはるかに Ga より蒸発しやすい。GaAs のイオン注入後のアニール実験²⁾を参考にして、同じアニール温度 400 °C で実験を行なったが、しかし本実験では 属 Sb の蒸発が著しい。

この大きな原因は、セル構造の表面積が大きいことにあると考えられる。壁の高さは、セル径の 5 倍である (Fig. 2-7)。すると表面積は壁の部分だけで、もとの表面の 20 倍になる。もし、Sb の脱離が表面の反応によって律速されるとすれば、通常の GaSb 基板に比べ、セル構造の場合その速度は 20 倍速くなる。しかし Sb が解離するためには、表面に Sb が到達しなければならない。もしこの速度が遅ければ、Sb の解離は問題にならなくなるはずである。

そこでアニール温度 400 °C、30 分行なったとき、次式によってどれだけ Ga および Sb が移動するか計算した。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

【Ga 原子の 400 °C 30 分での拡散距離】

Table 4-4⁴⁾を使用して上式に代入した。拡散の活性化エネルギーは完全欠陥の場合であり、通常原子空孔が十分あると考え、E はその 1/2 を用いて計算を行なう。

$$D = 3.2 \times 10^3 \exp\left(-\frac{3.15/2}{8.617 \times 10^{-5} \times (273 + 400)}\right)$$

$$= 4.17 \times 10^{-9} \quad (\text{cm}^2 / \text{s})$$

30 分に換算し

$$= 8.48 \times 10^{-6} \quad (\text{cm}^2 / 30\text{分})$$

拡散距離は \sqrt{Dt} より

$$= 2.91 \times 10^4 \quad (\text{nm} / 30\text{分})$$

同様に Sb についても計算を行なう。

【Sb 原子の 400 30 分での拡散距離】

$$D = 3.4 \times 10^4 \exp\left(-\frac{3.45/2}{8.617 \times 10^{-5} \times (273 + 400)}\right)$$
$$= 3.77 \times 10^{-9} \quad (\text{cm}^2 / \text{s})$$

30 分に換算し

$$= 6.78 \times 10^{-6} \quad (\text{cm}^2 / 30\text{分})$$

拡散距離は \sqrt{Dt} より

$$= 2.60 \times 10^4 \quad (\text{nm} / 30\text{分})$$

Ga と Sb の間の拡散距離は μm のオーダーに達するので、表面には Sb が十分補給されると考えてよい。すなわち、Sb 解離は表面律速の現象であり、通常基板に比べて 20 倍程度速く進むと考えてよい。

今後 Sb が蒸発しないようなアニール方法の改善が必要である。たとえば次の 2 つの方法が挙げられる。まず 1 つめはアンブル封入である。アンブルにサンプルを封入し、その後アニール行なう。アンブル中は蒸気が飽和し蒸発を防ぐことができる。2 つめは他の物質をセルに埋め込みアニールする方法である。表面を少なくして蒸発を防ぐ。新デバイス開発ではセルに第二の物質を充填することが考えられるので、第二の方法が有力である。

セル部の壁は高さが縮小しているが、厚さは著しく増大しており、セル構造の正味の体積はアニール前より増えている。先ほどの拡散評価からマトリックスからの Sb、Ga の拡散が活発で体積増加につながったのであろう。

アニールによってセルが再び丸くなりポイドに戻っているが、これは結晶化と関係がある。形状が丸いということは、表面張力が大きい、すなわち、表面エネルギーが大きいことを意味する。アモルファスの表面エネルギーは小さいので、縦に長いセルに成長したが、アニールによって結晶化すると表面エネルギーが大きくなり、再び丸い形状に戻ったものと結論できる。

4-4 結論

GaSb 表面欠陥の結晶構造は低注入量では多結晶、高注入量ではアモルファスである。本章では表面セル構造の熱アニールによる結晶性の回復を X 線回折装置、FE-SEM、FE-TEM によって調べた。GaSb に 7.9×10^{14} ions/cm² 低温で Sn イオン注入を行ない、その後水素雰囲気中で 400 30 分アニールを行った。アニール後の欠陥の大きさは直径 ~ 50 nm、深さ ~ 120 nm、壁の厚さ ~ 45 nm であった。アニール前と比較して壁が縦方向に収縮していた。また結晶構造はアモルファスから多結晶になっていた。EDX による元素分析によると壁に Sb が少なくなり、Ga:Sb の濃度比は 4:1 にまでなっている。アニールによって表面から Sb が蒸発したものと考えられる。今後アニール方法の改善が必要である。

Table 4-1 Ion implantation

Substrate	(100) GaSb
Substrate temperature	T _s =150 K
Acceleration voltage	60 keV
Dopant	Sn ⁺
Dose	7.9 × 10 ¹⁴ ions/cm ²

Table 4-2 Heat treatment

Atmosphere	H ₂
Temperature	400
Time	30 min.

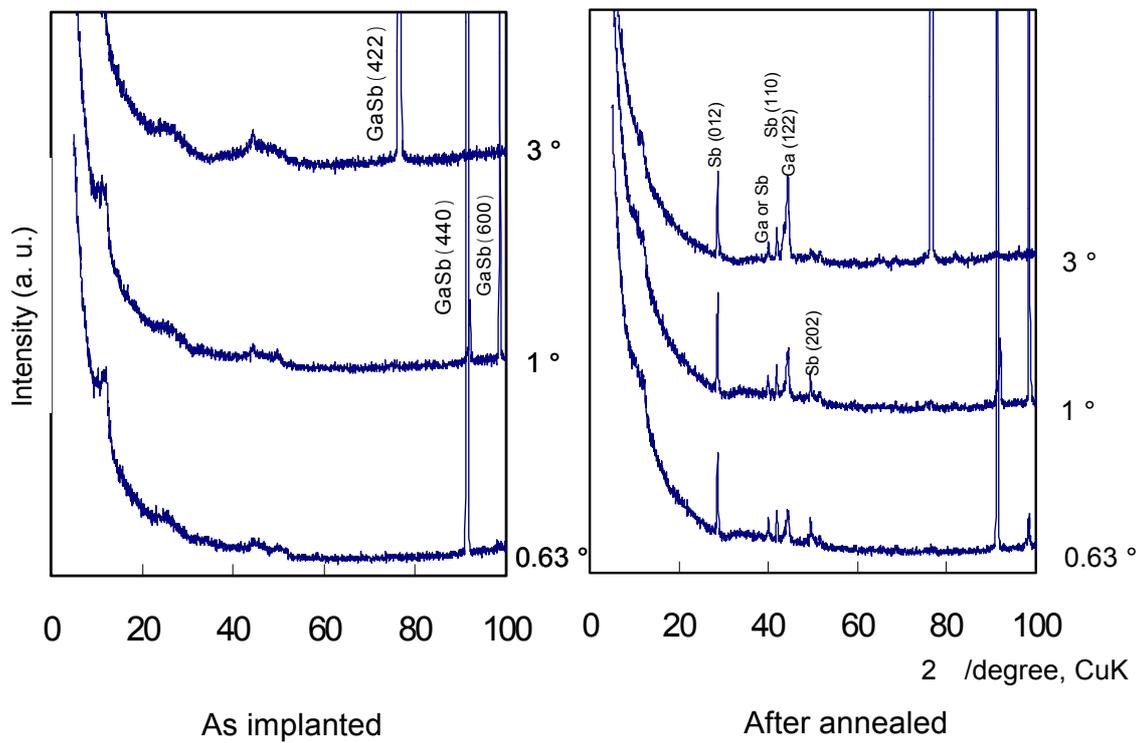


Fig. 4-1 X-ray diffraction patterns results of as implanted and annealed GaSb surface.

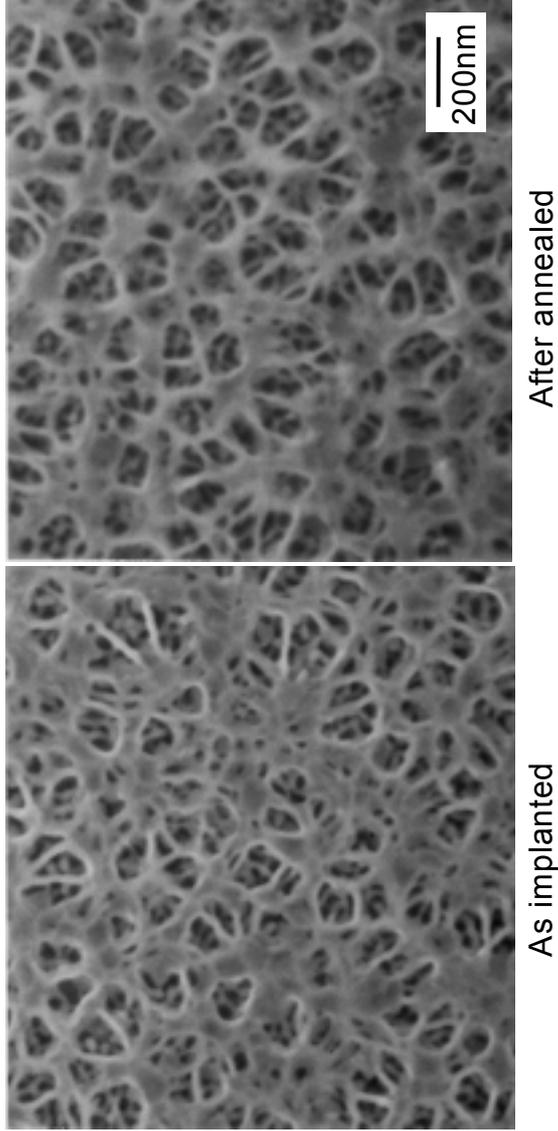


Fig. 4-2 FE-SEM images of the GaSb surfaces implanted at a low temperature.

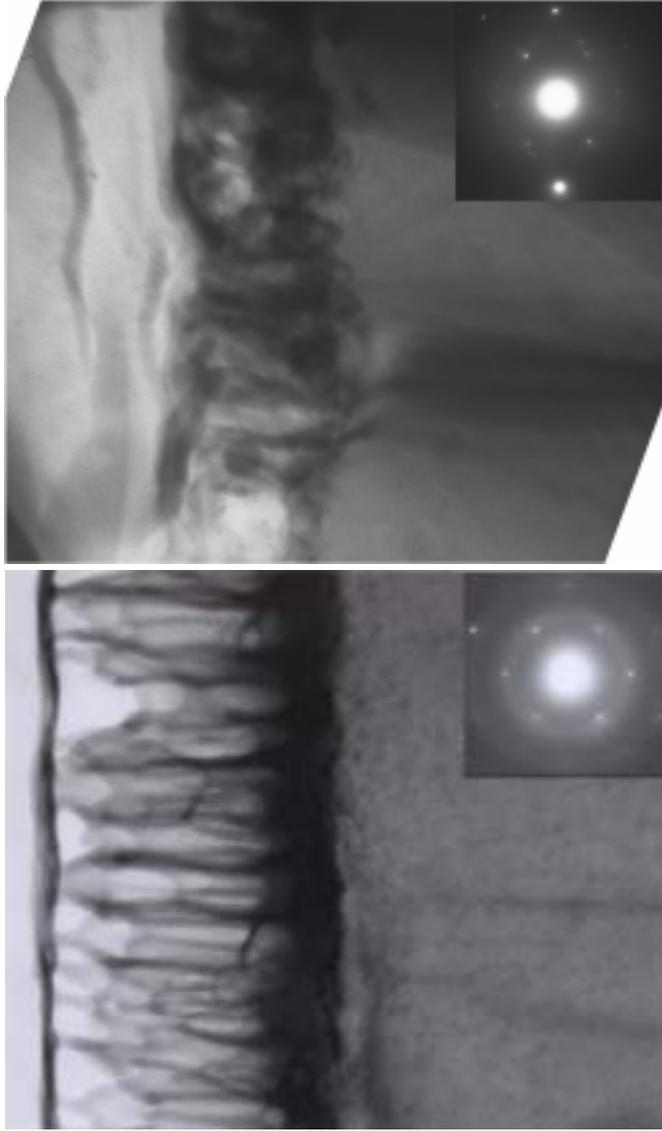


Fig. 4-3 The cross-sectional TEM view (bright field) and SAED of GaSb surface.

Table 4-3 Comparing of the defect structure between as implanted and after annealed.

	As implanted	After annealed
Diameter	~ 50 nm	~ 50 nm
Depth	~ 250 nm	~ 120 nm
Thickness	~ 10 nm	~ 30 nm

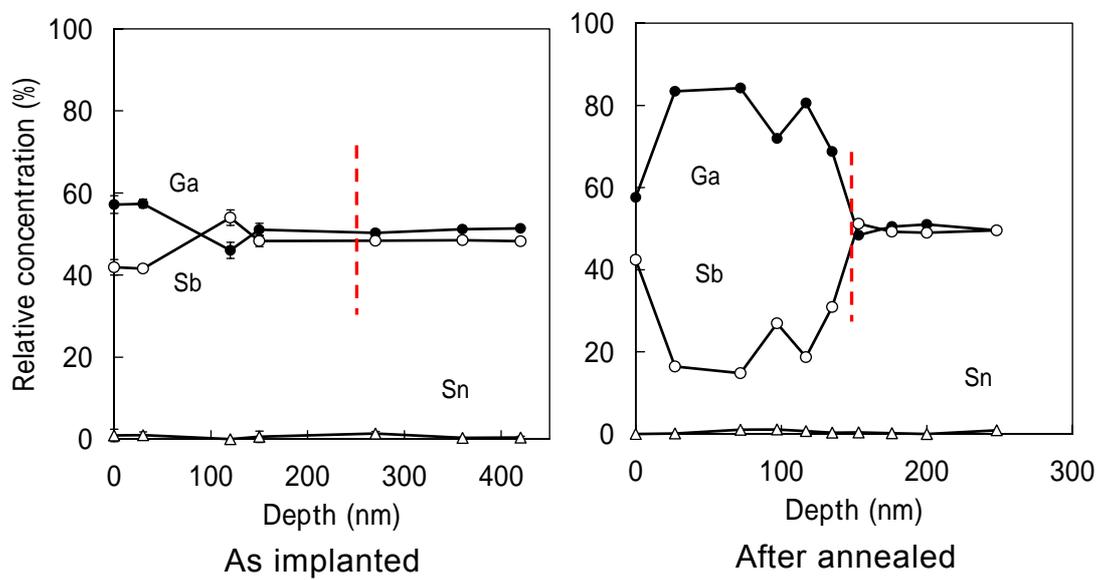


Fig. 4-4 Profile of Ga, Sb and Sn concentrations obtained from the TEM-EDX.

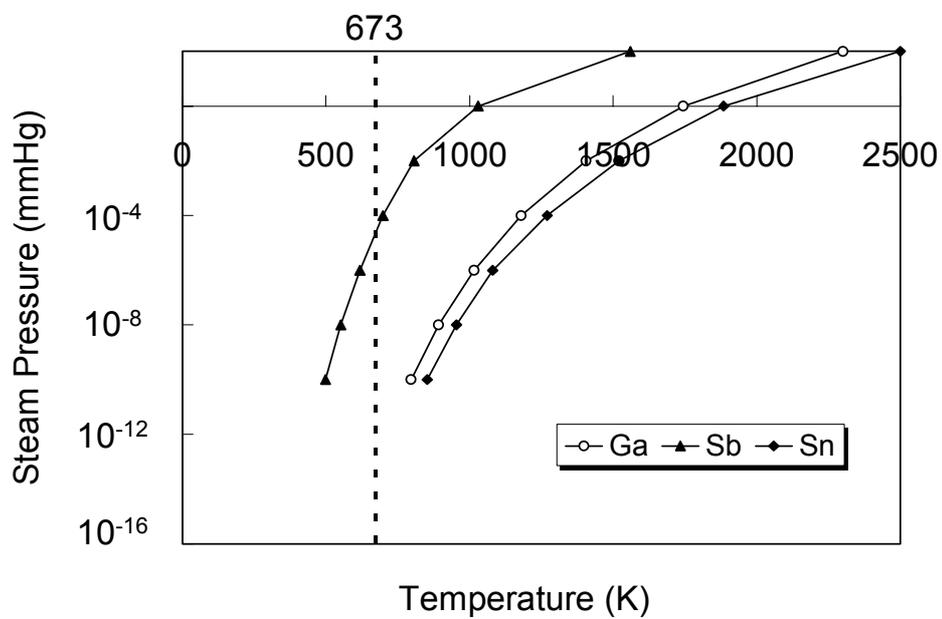


Fig.4-5 Saturated vapor pressure of Ga, Sb and Sn.³⁾

Table 4-4 Self- and impurity-diffusion coefficients in GaSb.⁴⁾

Diffusant	D_0 (cm ² /s)	Q (eV)
Ga	3.2×10^3	3.15
Sb	3.4×10^4	3.45

第 5 章 InSb 表面に形成される構造

5-1 序

InSb のイオン注入では GaSb と同様に異常な現象 - 盛り上がり (elevation)、あるいは膨張 (swelling) - が観察されている。最初の観察は GaSb とおなじく 1957 年 Kleitman と Yearian¹⁾ による。重水素イオン照射した InSb の表面が盛り上がることを観察している。1981 年、G. L. Destefanis 等は、基板の一部分にマスクを行いイオン注入を行った²⁾。注入イオン種は P^+ 、 As^+ 、 N^+ である。マスクをしなかった部分はイオン注入後膨張が確認されている。また 1985 年、M. Shaanan 等は Cd^+ 、 B^+ をイオン注入したときに表面に盛り上がりを観察している³⁾。このように、InSb にも GaSb と同様の盛り上がり現象が認められることから、低温イオン注入によってセル状構造あるいはそれに類する構造形成が予想される。本章では InSb に GaSb で行ったのと同様、低温で 60 keV に加速した Sn イオンを注入し表面に形成される欠陥構造を GaSb と対比しつつ調べる。

InSb は GaSb と同じく 族元素として Sb 元素を有する Narrow バンドギャップ化合物半導体である。InSb のバンドギャップは 0.18 keV で、GaSb の 0.69 keV よりかなり小さい⁴⁾。結晶構造についてはともに閃亜鉛型構造で、格子定数は 6.095 (GaSb)、6.4789 (InSb) である⁴⁾。融点はともに低く 712 (GaSb)、525 (InSb) である⁴⁾。若干 InSb のほうが融点は低い。GaSb と InSb は同じ 属元素 Sb を有するが、 属元素は異なる。GaSb では構成元素 (Ga と Sb) の原子量比が大きく変わるため、注入によるストイキオメトリのずれが大きいと考えられる⁵⁾。一方で InSb では In と Sb は原子量はだいたい同じであるため注入によるストイキオメトリからのずれは考えなくてよいであろう。また、Ga と In の融点はそれぞれ 29.8 と 156.4⁶⁾ であり、かなり異なる。研究遂行にあたってこのような違いが欠陥構造形成に何らかの影響を与えるか関心を持った。

5-2 実験

住友電工社製 Te ドープ n 型化合物半導体 (111)InSb ウエファー鏡面に 60 keV の

Sn⁺イオンを低温で注入した。使用した基板の特性は Table 5-1 に示す。それぞれの注入量と基板温度は Table 5-2 に示す。SEM 観察には 4 試料とも使い、断面 TEM 観察には注入量が 3.8×10^{14} 、 6.7×10^{14} ions/cm² の試料を使用した。構造評価は第 2 章と同様である。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 表面 SEM 観察

Fig. 5-1 に、表面の FE-SEM 像を示す。左から注入量は 1.0×10^{14} ions/cm²、 2.0×10^{14} ions/cm²、 3.8×10^{14} ions/cm²、 6.7×10^{14} ions/cm² である。GaSb と同様な組織が観察された。表面にたくさんの穴が形成されている。 2.0×10^{14} ions/cm² と 3.8×10^{14} ions/cm² では、注入量が 2 倍になっているにもかかわらず、穴の大きさはあまり変化なかった。

5-3-2 断面 TEM 観察

次に断面 TEM 像とその制限視野回折像を Fig. 5-2 に示す。GaSb と同様の欠陥が表面層にできている。

3.8×10^{14} ions/cm² では、直径 30nm の球形に近いボイドが表面下に配列している。ボイドの中心は深さ 40 nm ぐらいにある。壁の厚さは、最小部で 10 nm ほどである。地には、面欠陥が表面に対して 70° ~ 80° 程度の角度で一面に入っている。回折パターンには、[111]晶帯軸に対称なエキストラスポットが観察されるので、この欠陥は(111)双晶である。回折像にはあきらかに非晶質を表わすとみられるハローがみられる。この半径より、格子定数を評価すると、3.15 となった。これは、金属 Sb(菱面体)の最強線の 3.109 ⁷⁾ にほぼ等しい。

6.7×10^{14} ions/cm² 注入した試料表面には、内径 50 nm 程度の筒状空洞の集合が形成され、各空洞は厚さ 10 nm 程度の薄い壁で隔てられている。空洞の深さは約 220-250 nm である。低注入量では壁の厚さは 10 nm 程度で空洞の深さ約 35 nm であった。高注入量においてもセルの上部の形には GaSb の場合より丸みが残されている。制限視野回折像には、 3.8×10^{14} ions/cm² 注入試料と同様双晶スポットが観察される。これに加えて多結晶リングが現れている。比較的強いリングの格子定数は、2.89、2.60、1.51 である。これらの値は、InSb あるいは Sb の高圧相のものと良い対応を示した⁸⁻¹⁰⁾。

Figure 5-3 に形成されるセル状構造のサイズの変化をグラフにしたものを示す。注入量が増加するとセル(壁)の高さも増加している。しかしながら壁の厚さ、穴の径に関してはあまり変化はなかった。注入量が 10^{15} ions/cm² 以上では壁の高さは飽和傾向を示す。

5-3-3 EDX 解析結果

Fig. 5-4 は、 3.8×10^{14} ions/cm² の EDX で求めた局所的な元素組成 (In、Sb、Sn) の深さ方向分布である。Sn に関しては GaSb と同様にボイドの底と最表面で約 1% の Sn 濃度が検出されている。GaSb の場合と大きく異なる点は、表面の In と Sb の組成比が大きく違う点である。深さ 200 nm ぐらいまで Sb 濃度が In より、はるかに高く、その比は深さ 100 nm で最大 4:1 である。

5-3-4 注入層の特徴

InSb の表面欠陥構造の特徴として、EDX によって示されるように、著しい Sb の過剰が挙げられる。2 つ目は、双晶の形成が著しいこと、さらに 3 つ目は高圧相の存在である。

Sb 過剰の原因として考えられる理由のひとつは、はじき出し閾値エネルギーの差である。たしかに In の E_d は Sb より小さいので (Table 7-1)¹¹⁾、はじき出されやすく、このため、表面に Sb が多くなったという推察も可能かもしれない。しかし GaSb の場合も Ga の E_d が低いけれども、組成比はむしろ逆の傾向を示している。もっともありそうなのは、この実験で用いた、単結晶基板方位にある。本研究で用いたのは (111) InSb である。これに垂直な方向 [111] の原子の並び方は、格子定数を a として $\sqrt{3}a/4$ ごとに、(In、Sb、空、空) の繰り返しか、あるいは (Sb、In、空、空) の繰り返しである (Fig. 5-5)。このサンプルは後者すなわち、注入面から (Sb、In、空、空) の繰り返しで、原子が並んでいる。このサンプルにイオン注入された場合、容易に想像できるように、後ろに In がいる Sb より、後ろに、空、空と続く In のはじき出しが起きやすい¹²⁾。その結果表面の Sb と In の濃度比が 1:1 から大きくずれている (反対面から注入すれば逆に In 過剰になったことであろう)。

2 番目と 3 番目の特徴については、共通の原因 - 強いストレスから生じたものと考えられる。双晶は、強いストレスが材料にかかって変形したとき発生することは良く知られている (変形双晶)。回折像に示される InSb あるいは Sb の高圧相の存在も蓄積された強いストレスの結果であると考えられる。これらの結果は InSb の場合でも、注入された領域には強いストレスが蓄積されていることの証明である。すなわち第 3 章で主張した、ボイド形成機構 (点欠陥の蓄積によるストレスを開放) が InSb でも成立することを示す。

5-3-5 GaSb イオン注入との比較

ここで行った InSb の結果(特に Fig. 5-4 欠陥サイズの注入量依存性)を GaSb の低温イオン注入の結果 Fig. 3-6 と比較する。

ポイドが形成されそれが表面に垂直方向に発達するという、大きな傾向はいずれの系でも同じである。さらに、壁の厚さ(10 nm および 15 nm)、およびポイド(もしくはセル)の直径(40 nm)とそれらの注入量依存性についても同じと見てよい。大きくことなる点は、ポイド(あるいはセル)の表面に垂直方向への成長の注入量依存である。InSb の場合、GaSb の 6-7 割程度の深さしかない。この結果をもたらす理由として考えられる因子として、融点(化合物半導体および族元素の融点)、結晶とアモルファスとの密度差、はじき出し閾値エネルギーのちがい、点欠陥の移動度の差(あるいは原子の拡散速度)のちがいを検討してみた。まずこれらを Table 5-3 に示す。

イオン照射では、局所的に高温になるため、その領域の物質を瞬間的に融解し、 10^{-10} s 程度の短い時間に冷却されるとする考え方がある¹³⁾。このような過程が欠陥形成にかかわっているとすると、ターゲットの融点がセル状構造形成挙動に影響を与えることが考えられる。もしそうだとすると、融点の低い InSb の方が欠陥構造の成長が速いことが期待されるが、結果は逆である。族構成元素の融点は Ga が約 30 と低く、融解した後の冷却過程で何らかの影響を与えている可能性は否定できない。

密度は、いずれも固体の方が液体よりも小さい。その割合は InSb、GaSb とともに 10%と同程度であり、これが Fig. 3-4 と Fig. 5-8 の違いに影響を与えているとは考えにくい。はじき出し閾値もまた、そう大きな違いはなくこの程度では、ポイドおよびセルの大きな違いを引き起こす理由としては考えられない。

最後に、拡散定数である。注入時の基板温度(150 K)で InSb の方が In、Sb とともに小さい。これは注入中の点欠陥(おそらく原子空孔)の移動が InSb では起こりにくいことを示す。そうだとすると、注入によって形成された原子空孔の多くは、新たな照射によって形成される格子間原子と対消滅する可能性が高くなり、ポイドあるいはセルの成長が遅れる。

5-3-6 変形量の注入量依存

GaSb や InSb の swelling において、注入量と盛り上がり高さ H の間に次のような関係があると報告されている¹⁴⁾。

$$H \propto Dose^{2/3}$$

本研究結果がこれに従うかどうかを検証してみた。ここでは H としてポイド深さ $Depth$ を採用すれば良いだろう。

$$Depth \propto (Dose - c)^{2/3}$$

Figure 5-3 より x 軸と交わる点はおおよそ 3.4×10^{14} である。 c にこれを代入し、 x 軸に $(Dose - 3.4 \times 10^{14})$ 、 y 軸に $Depth$ をとりグラフにしたものを Fig. 5-6 に示す。最大注入量では直線からずれているが、低注入量ではほぼ比例していることがわかった。

5-4 結論

低温で(111)InSb に 60 keV Sn^+ イオン注入を行ない、表面に形成される欠陥の構造を調べた。表面欠陥形成挙動は、GaSb と同様であった。注入量 3.8×10^{14} ions/cm² では、直径 30 nm の球形に近いポイドが表面下に配列していた。壁の厚さは約 10 nm ほどである。 6.7×10^{14} ions/cm² 注入した試料表面には、内径 50 nm 程度の筒状空洞の集合が形成され、各空洞は厚さ 10 nm 程度の薄い壁で隔てられている。空洞の深さは約 220-250 nm である。GaSb と大きく異なる点は、ポイド(あるいはセル)の表面に垂直方向への成長の注入量依存である。InSb の場合、GaSb の 6-7 割程度の深さしかない。GaSb、InSb の物性からこの理由を検討した。また EDX による元素分析では表面の In にと Sb の組成比が大きく違う。深さ 200 nm ぐらいまで Sb 濃度が In より、はるかに高く、その比は深さ 100 nm で最大 4:1 である。これは双晶の形成が著しいこと、高圧相が存在することとともに InSb の注入層の特徴として挙げられる。

Table 5-1 The characteristic table of InSb.

	InSb Sumitomo Electric Industries, Ltd.
Method of crystal growth	LEC
Conductivity type	n-type
Dopant	none doped
Carrier concentration	F: $2.0 \times 10^{16} \sim B: 2.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
Electric resistivity	F: $4.6 \times 10^{-3} \sim B: 4.6 \times 10^{-3}/\text{cm}^2$
Mobility	F: $6.8 \times 10^4 \sim B: 6.9 \times 10^4/\text{cm}^2$
Thickness	604 μm
Diameter	40 mm
Process surface	B-mirror
backside	wrap etch
Orientation	(111)

Table 5-2 Ion dose and substrate temperature.

	145	142	141	143
Dose (ions/cm ²)	1.0×10^{14}	2.0×10^{14}	3.8×10^{14}	6.7×10^{14}

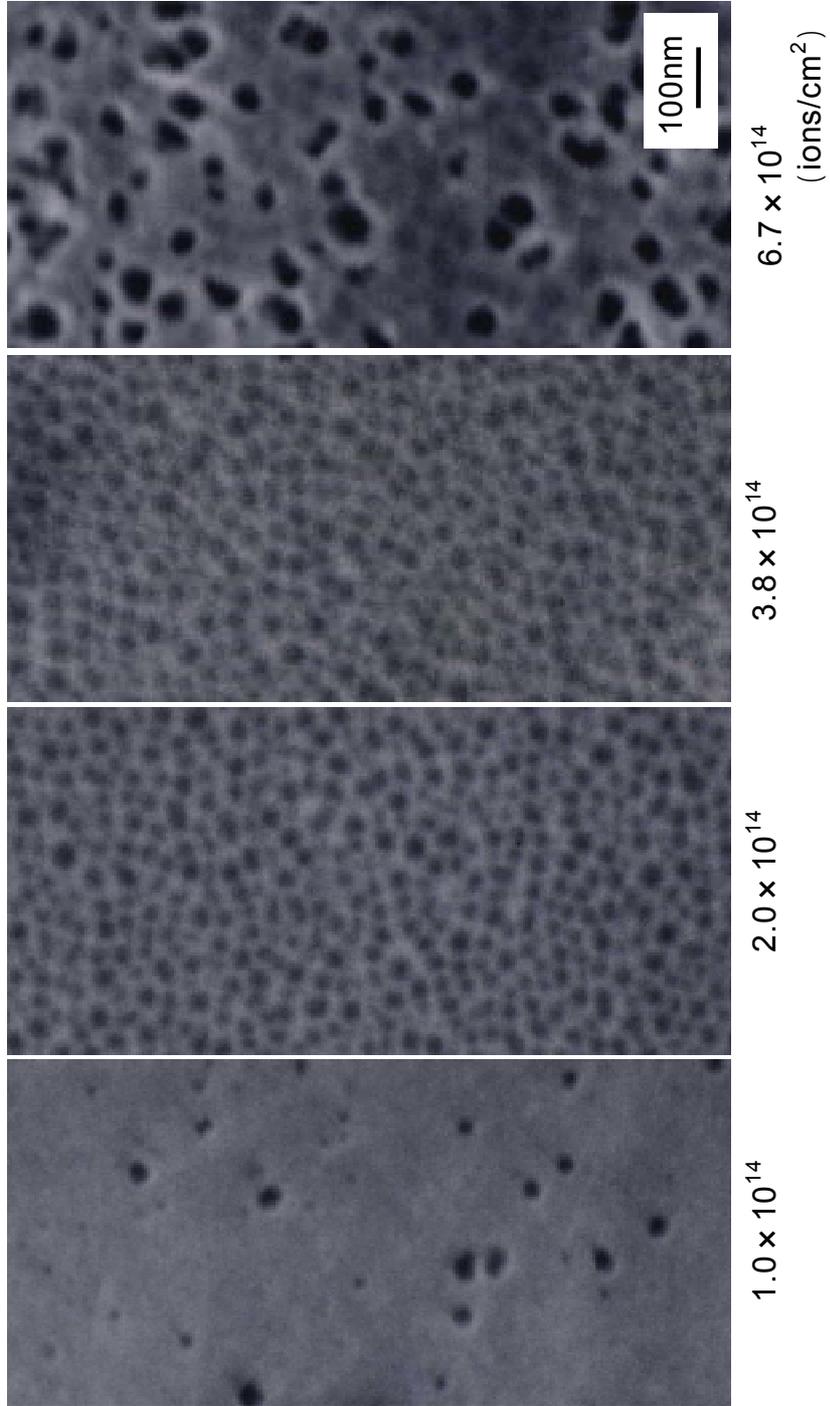
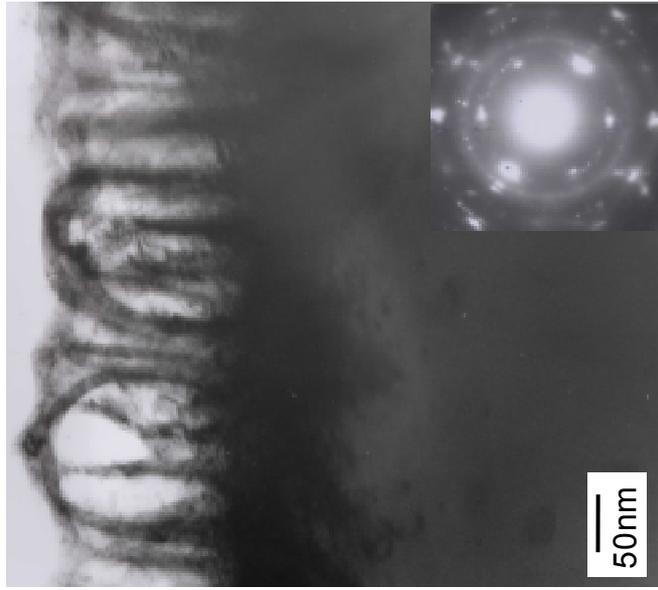
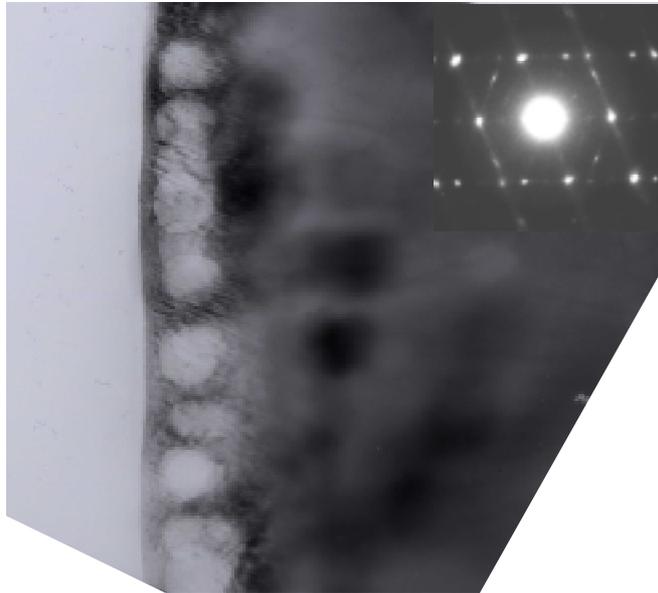


Fig. 5-1 FE-SEM images of the InSb surfaces implanted with 60 keV Sn⁺ at a low temperature.



6.7×10^{14} ions/cm²



3.8×10^{14} ions/cm²

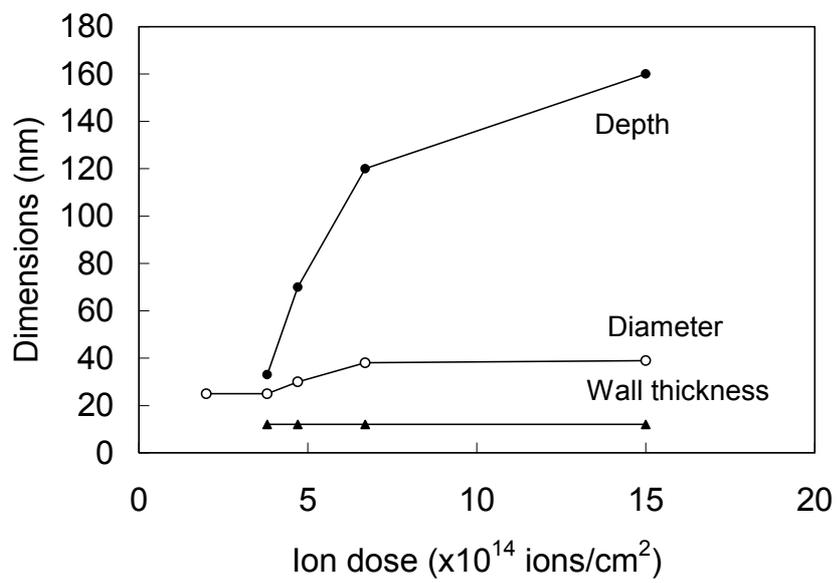


Fig. 5-3 Dependence of defect dimensions on ion dose on InSb surface implanted by 60 keV Sn⁺.

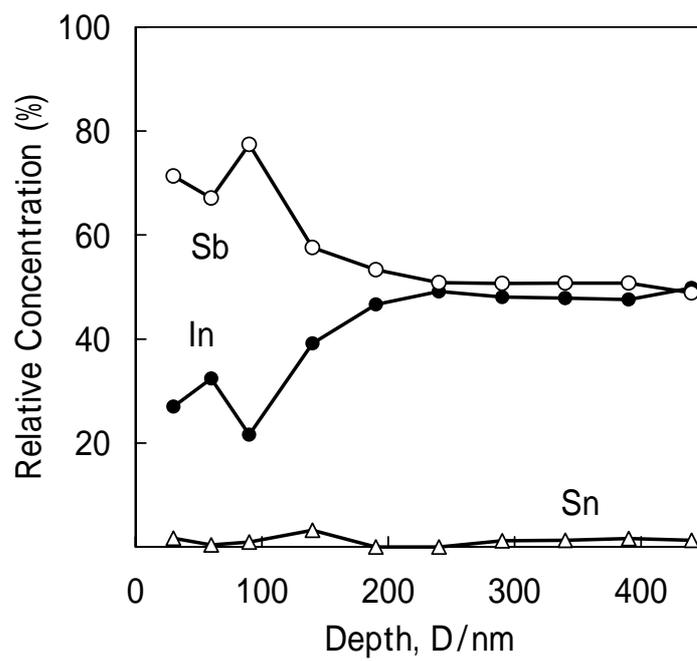


Fig. 5-4 Concentrations of In, Sb and Sn obtained from the EDX spectra are shown against the depth from the surface.

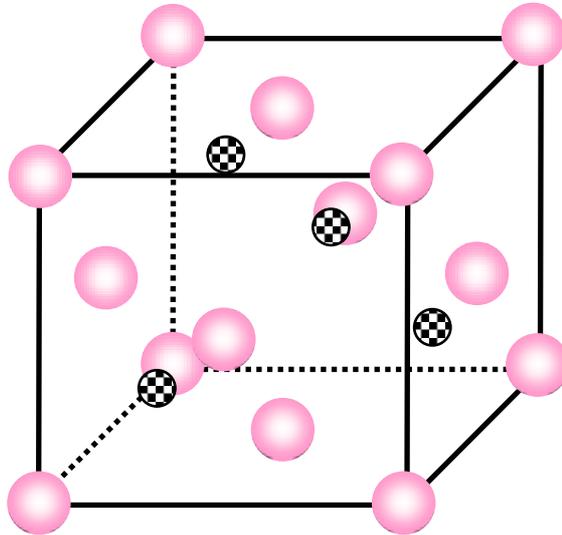


Fig. 5-5 The unit cell of the zinc-blend structure.

Table 5-3 Comparison of property between InSb and GaSb.^{4, 12)}

	InSb	GaSb
Melting point	525	712
Melting point	156.4 (In) 630.5 (Sb)	29.8 (Ga) 630.5 (Sb)
Density	7.5 g/cm ³ (liquid) 6.8g/cm ³ (solid)	6.0g/cm ³ (liquid) 5.6g/cm ³ (solid)
Threshold energy for displacement	6.4 eV (In) 8.5-9.9eV(Sb)	6.2 eV (Ga) 7.5 eV (Sb)
Difusion parameter (at 150K)	5.84 × 10 ⁻¹³² (In) 1.03 × 10 ⁻¹³³ (Sb)	4.63 × 10 ⁻¹⁰³ (Ga) 4.09 × 10 ⁻¹¹² (Sb)

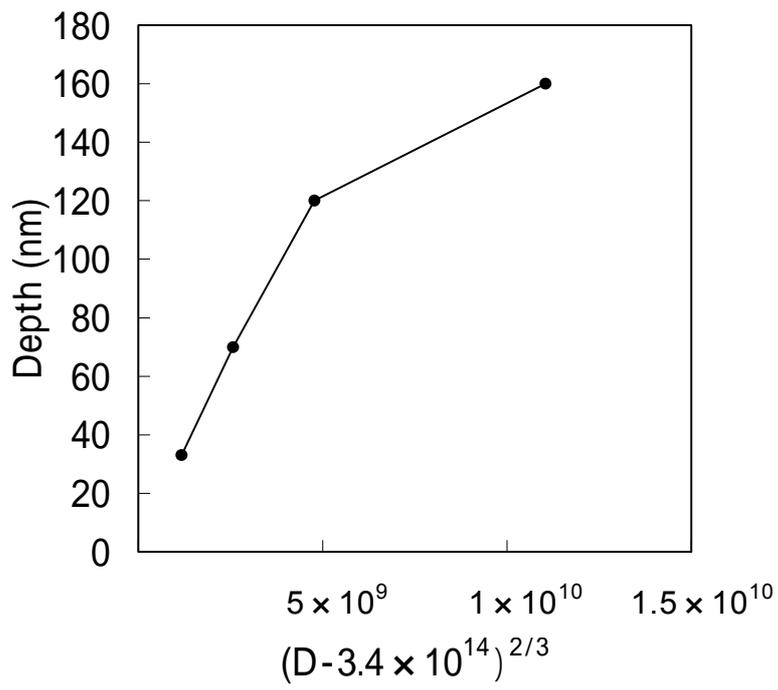


Fig. 5-6 Dependence of $(\text{dose} - 3.4 \times 10^{14})^{2/3}$ on the depth.

第 6 章 微細加工形成法の提案と実験^{1, 2)}

6-1 序

爾来、構造の微細化は機能の量的な高度化を目指したものであった。ごく最近までの半導体デバイス分野にみられるように、配線等の微細化はトランジスタ集積度を向上させ、記憶容量、演算速度の向上をもたらした。これに対して最近の微細構造形成技術 - いわゆるナノテクノロジーの潮流は、それにとどまらず新しい機能の発現を目指している。そのため、従来技術の枠を超えた微細構造形成技術が望まれている。

伝統的な LSI テクノロジーはトップダウン技術と呼ばれ、リソグラフィ - エッチングを柱とするものであるが、これではサブミクロン程度の加工が限界である³⁾。最近になって、さらに微細な構造を形成するために、自己組織化や自己配列化といった自然現象を利用するボトムアップ技術が試みられている。代表的な例は、分子線エピタキシー (MBE: molecular beam epitaxy) を利用し、化合物半導体上に格子不整を利用して島形成を行い量子ドットを作ろうというものである⁴⁾。さらにトップダウンによってあらかじめ島成長のきっかけとなる構造を作ること、ドットを規則的に成長させている⁵⁾。とはいえ、自己組織化現象の応用は限定的であり、より汎用的な微細構造形成法が望まれる。

本研究で観察されたイオン照射された GaSb、InSb の異常な現象を支配しているのは、注入によって導入された点欠陥の挙動であることを明らかにした。すなわち、この現象を微細構造形成法として適用するための基盤が整った。

当初、著者らの研究は化合物半導体の点欠陥の挙動を研究しようとしたものであり、上に述べたナノテクノロジーの潮流とはまったく無関係であった。しかし GaSb 表面に径が小さく深いセルが 10 nm 程度の壁で隔てられて形成されていることを確認したときから、これを微細構造形成技術として利用することを考えた。デバイス技術として難点は不規則なことであった。その後の研究の展開から、セル状構造の形成機構が点欠陥の挙動によるものであることがはっきりし、規則的な初期構造を与えてやれば、規則的なセルの配列が得られるであろうと考えた。その方法としては、フォトリソグラフィなど伝統的な手法もあるが、ここでは FIB = 集束イオンビームを利用する。

本章で提案する新しい微細加工形成法はあらかじめ人為的に規則的初期構造を与え、点欠陥挙動による自己組織化現象を利用してナノ構造を形成するものである。このように抽象化すると、‘世界の方式’と同様であるように見えるが、著者および共同研究者が独自に発見した自己組織化現象であり、そのナノテクノロジーへの応用である。独自性は以下の特徴にも表れている。

セル構造自体が新機能を持ち、そのままデバイスとして応用できる可能性がある。セルのサイズから量子効果の発現、フォトニック結晶としての利用が期待される。さらにセルを第二の物質の“いれもの”として利用する方法がある。半導体レーザとしての応用はそのひとつであり、本研究の主要なねらいのひとつである。本研究では、二つのやり方で、デバイス開発をめざす。

もう一つの大きな目的は、微細構造を設計しそのようにつくること、すなわち、微細構造形成法の確立である。通常プレーナー技術では到底作製不可能な大きなアスペクト比をもつナノセル集積組織をつくるのが可能となる。イオンビームを利用したこのプロセスは、現在の LSI プロセスとも良く適合する。新しい生産技術は、どんなに進んでいても、すでに稼働しているプロセスとのフィッティングが良くない限り、受け入れられない。現在、イオン注入は LSI プロセスですでに主要な工程となっており、提案する形成法が実証されれば、生産現場に容易に受け入れられよう。

本研究の成果によりイオンビームを利用した新しいナノデバイス製造装置を提案できる。現在 FIB は主に電子顕微鏡サンプル作製、マイクロマシン製作に利用されているが、そのままではデバイスプロセスに利用するには限界がある。方針としては、加工面積を大きくし、加速電圧の巾を広げ、FIB とイオン注入装置両方の機能をもたせることになる。ここでは半導体デバイスに限定して述べたが、磁気記録媒体、超伝導デバイス、触媒・吸着など応用可能性は広い。

6-2 新しい微細構造形成法の提案

6-2-1 微細構造形成法の提案

提案した微細構造形成法を Fig. 6-1 に示す。まず FIB で規則正しい初期構造 - 表面に浅い窪みを規則正しく配列する。この後、温度を制御したイオン注入を行って、表面微細構造を発達させる。窪みを隔てる壁に形成される格子間原子、原子空孔は合体消滅あるいは表面 sink に逃げるので、構造発達にはほとんど寄与しない。しかし、窪みの下に形成された格子間原子と原子空孔はそうならない。格子間原子は移動度が大きいので、一

部は形成された場所から壁の下に移動する。ここには原子空孔が形成されないので合体消滅を免れ、壁の上方への発達に寄与する。消滅を免れ残された原子空孔は窪みに吸収されこれを深くする。このようにして初期構造を表面に垂直方向に発達させ、アスペクト比の大きいセルからなる表面微細構造をつくる。

Fig. 6-2 にもうひとつ初期構造形成法を示す。表面下にボイドを規則正しく形成する方法である。これには長いイオンレンジが必要である。それゆえに高エネルギーでイオン注入を行なう必要がある。重イオンはカスケード衝突によりたくさんの原子空孔と格子間原子を形成する。TRIMコードによると 30 keV に加速した Ga^+ は 1550 個の格子間原子、同様に同数の原子空孔を形成する。格子間原子はイオン注入されたカスケード領域よりも遠くに移動しているにもかかわらず、原子空孔は動かずボイドを形成する。よって基板表面下に規則正しいボイドが形成される。セル構造の発達には上に示したように従う。イオン注入により格子間原子、原子空孔が形成され、生き残った原子空孔がボイドになり、そのボイドが縦方向に成長、破裂することによって、セル構造が形成される。

6-2-2 FIB の加工精度

この方法で期待できる微細化を評価した。まず現在の市販の FIB のビームの位置決め精度は 0.5 nm、ビーム径は 5 nm である⁶⁾。しかしながら、イオンが固体内に照射されると、カスケード損傷が生じる。その広がりイオン加速電圧 30 keV で 15 nm あり (Fig. 6-3)、通常の FIB 加工では初期構造の間隔はビーム径と合わせて結局 20 nm が限界となる。将来、セル間隔は加速電圧を 5kV の場合のカスケード損傷の広がり 5 nm と壁厚 (5 nm) の和 10 nm に近づけられると期待される。

6-2-3 イオン注入による点欠陥の形成とボイド形成

微細構造形成法において点欠陥の形成とボイド形成は重要な要因である。以下に点欠陥の温度による振る舞いについて示す。物質における高エネルギーイオンの照射は絶え間ない原子の置き換えりによってたくさんの原子空孔、格子間原子が形成される。TRIM コードによれば 60 keV に加速した Sn^+ を GaSb に照射した場合約 3200 個の原子空孔と同数の格子間原子が形成される。これらの自由な点欠陥は物質中を移動し、相互作用する。形成された多くの点欠陥は再結合、2 次欠陥の形成、表面 (sink) に抜けることによって消滅する。ボイドはしばしば原子空孔と格子間原子の移動度の違いにより形成される。これらを図示したものが Fig.6-4 である。十分に温度が低温でさえ格子間原子は移

動する。原子空孔との再結合からのがれる。中間温度では原子空孔が移動しポイドが形成される。高温では原子空孔、格子間原子ともに移動しやすく低温と同様に再結合および表面に抜けてしまう。

6-2-4 微細構造形成時の最適温度

微細構造形成時の基板温度範囲について検討をする。微細構造形成の実施において単結晶基板表面に規則的なナノメートルレベルの微細構造パターンの形成は、イオン注入をすることで生成する格子間原子と原子空孔の移動によりなされるものである。深い窪みを成長させるには、生成される点欠陥のうち格子間原子のみが移動し、原子空孔はあまり移動せず深い窪みに吸収されるようにすればよい。原子空孔が活発に活動すると、これらが単結晶基板内部のあちこちで集合しポイドを多数作るために、既存の窪みに吸収されなくなる。つまり、イオン注入するときの温度範囲は、格子間原子が移動し、原子空孔があまり移動出来ない範囲に設定することで規則的なナノメートルレベルの微細パターンを形成することが出来る。金属では原子空孔は一般にその融点 T_m (K) のおよそ $1/3$ 以上の温度で活発に移動するが、それ以下の温度ではほとんど移動できない。化合物半導体の場合にもこれが成立するとすれば規則的なナノメートルレベルの微細パターンは、融点 T_m のおよそ $1/3$ 以下の温度で形成し得る。たとえば、GaSb 単結晶基板のときは、 $T_m = 1001$ K なので 0 K ~ 333.6 K の温度範囲なら原子空孔の移動を制御することができ、規則的なナノメートルレベルの微細パターンができる。

6-3 微細構造作製の試み 1

6-3-1 実験方法

FIB による初期構造を株式会社コベルコ科研の御協力で作製していただいた。使用基板は(100)GaSb である。使用した GaSb の特性は Table6-1 に示す。最近接距離が 150 nm 間隔となるよう $40 \times 40 \times 50$ nm³ の窪みを稠密型に配置した。窪み 1 個あたりのイオン注入量は 6×10^{10} ions である。FIB の加速電圧は 30 keV でイオン種は Ga⁺ である。その後京都大学原子炉実験所にあるイオン注入装置を用い低温 (150 K) でイオン注入を行なった。そのときの注入量は 4×10^{14} ions/cm²、加速電圧は 60 keV、イオン種は Sn である。評価には FE-SEM、AFM を用いて注入前後で比較した。

6-2-2 実験結果および考察

FIB 加工によって初期構造の作製を試みた。Fig. 6-5 に表面の SEM 像を示す。窪みのサイズは $40 \times 40 \times 50 \text{ nm}^3$ で、間隔は 150 nm である。これをもとに構造制御を試みた。低温イオン注入後の表面の構造を Fig. 6-6 に示す。SEM 像を見るかぎり穴の成長は確認できなかった。初期構造の注入量が $10^{21} / \text{cm}^2$ にも達しており、その後のイオン注入の効果を見えなくしてしまったと考えられる。イオン注入後マトリックスには小さなキャビティが形成されているが、窪み配列近傍にはできていない。穴に点欠陥が吸収しているものと考えられる。

Fig. 6-7 にイオン注入前の AFM 像とラインスキャンによる凹凸をグラフに示す。イオン重照射によって窪み端は 40 nm 程度盛り上がっている。イオン注入後の結果を Fig. 6-8 に示す。注入後は注入前と同様に 40 nm 程度盛り上がっていた。低温イオン注入により初期構造の成長は確認できなかった。これは FIB による注入量 ($4 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^2$) が Sn イオン注入量 ($4 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$) に比べ大きすぎることが原因して挙げられる。

6-4 微細構造作製の試み 2

6-4-1 実験方法

先の実験の反省にたつて、FIB で初期構造を等間隔でスポットを配置した。使用した FIB の加速電圧は 50 keV 、イオン種は Ga^+ である。FIB は Micrion 9500 FIB を用いた。FIB の加工例を Fig. 6-9 に示す。間隔は最小 50 nm のものまで作製することができる。また注入量は $10^{10} \sim 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ まで任意に制御できる。初期構造を作製した後、FIB 内で画像観察スキャン(室温で 50 keV Ga イオンを一様に照射したことに相当する)し、スキャン前と比較する。

6-4-2 実験結果および考察

Fig. 6-10 はスポット間隔を 100 nm で配置したもので、注入量は $5 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ までいろいろと変えたマトリックスを作っている。左図が初期構造であるが、これを FIB 内で画像観察スキャンした(室温で 50 keV Ga イオンを一様に照射したことに相当する)後の画像が右図である。初期構造をつくったときの注入量が $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 以上のマトリックスについては、規則性は壊されず、像のコントラストから判断する限り、セル構造

は深くなっているものと判断される。注入量が 3×10^{12} ions/cm² 以下のものについては、初期構造そのものがまったく観察されず、スキャン後の表面モフォロジーは初期構造なしの領域と同様である。この結果は規則的な初期構造さえ与えられれば、その後室温のイオン注入でも規則的な表面セル構造が形成に成功していることを示している。

さらに、加速電圧、注入量、スポット間隔を変化させ、FIB による初期構造加工を行なった。その後室温注入(スキャン)を行なった。結果は Fig. 6-11 ~ 6-17 に示す。初期構造加工条件は以下の通りである。加速電圧 15 keV のとき注入量 10^{16} ions/cm²、30 keV のとき 10^{14} 、 10^{15} 、 10^{16} ions/cm²、50 keV のとき 10^{14} 、 10^{15} 、 10^{16} ions/cm² である。スポット間隔は 300 nm から 50 nm まで 30 nm 間隔で条件を振った。

加速電圧が 15 keV、 10^{16} ions/cm² では初期構造に関してはスポット間隔 200 nm まで形成されていることが確認できる (Fig. 6-11)。しかしながらその後のスキャン(イオン照射)による変化は見られなかった。30 keV、 10^{14} ions/cm² (Fig. 6-12) では初期構造のスポットすら形成されておらず、20 回スキャン後にはほとんど構造はくずれていた。30 keV、 10^{15} 、 10^{16} ions/cm² (Fig. 6-13,14) では初期構造形成に関しては 300 nm、240 nm 間隔にしか見えていない。しかしながら、スキャン(イオン照射)の回数を増やすごとに微細構造が見えはじめ、最終的にはスポット間隔が 120 nm あたりまで、構造が確認できる。形成されている穴の系は大きくなり、コントラストより深くなっていると考えられる。この実験で一番成功しているのは 50 keV、 10^{15} ions/cm² (Fig. 6-15) である。初期構造形成時には 300 nm、240 nm、200 nm までしか穴は確認できなかった。しかしスキャン回数を増やすうちにだんだん間隔の少ないものでも見えはじめ、100 nm 程度まではっきり観察できる。形成された穴の径、深さも深くなっているようにみられる。しかしスキャンが 20 回以上になると、構造は崩れてしまっている。50 keV、 10^{16} ions/cm² (Fig. 6-16) では初期構造を形成する時点でかなり構造は崩れている。スキャン回数を増加させるとさらに崩れてしまう。

以上室温注入の結果ではあるが、初期構造形成後のイオン注入により窪みの成長が確認された。今後、FIB 加工後低温イオン注入を行ない、形成される構造の観察を行なう。またイオン注入時の基板温度、イオン加速電圧および注入量の制御により微細構造の詳細を調べるとともに、微細化の限界を探る予定である。

6-5 結論

本研究で見出されたセル状構造の形成は、過飽和に導入された点欠陥の移動・消滅による自己組織化的現象である。セルのサイズはナノセル構造であるが、規則性には欠けている。これを克服するために、FIB を用いた微細構造形成法を提案した。FIB によりま

ず規則正しい初期構造(窪みあるいはポイド)を形成した後、一様にイオン注入することによって、アスペクト比の大きいセル構造をつくらうというものである。そして室温注入の結果、このプロセスは可能であることが示された。

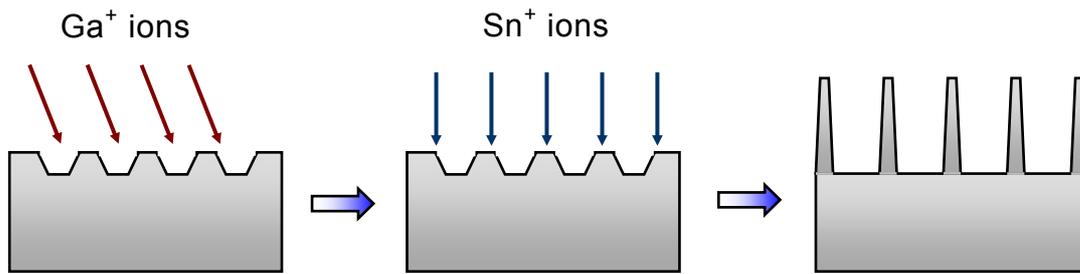


Fig. 6-1 Proposed nano-fabrication technique method 1.

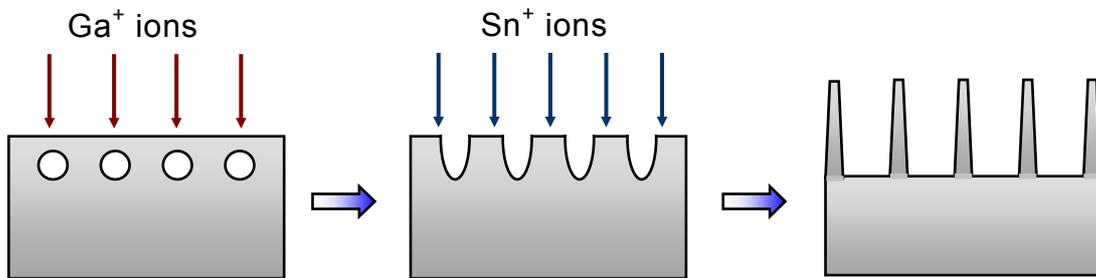


Fig. 6-2 Proposed nano-fabrication technique method 2.

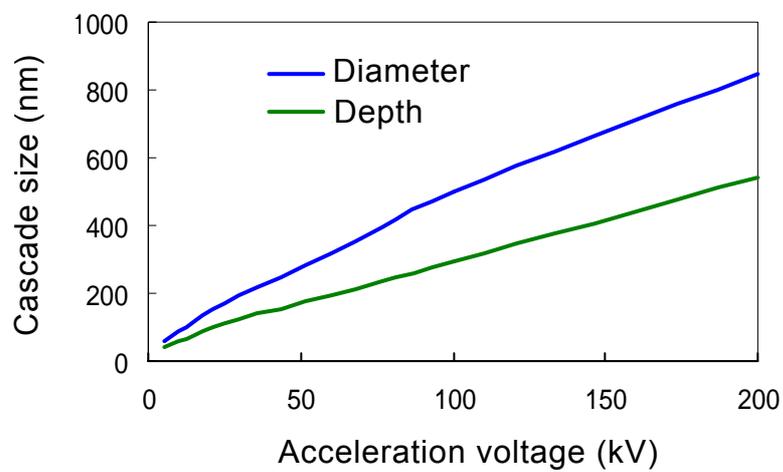


Fig. 6-3 Dependence of the cascade size on acceleration voltage.

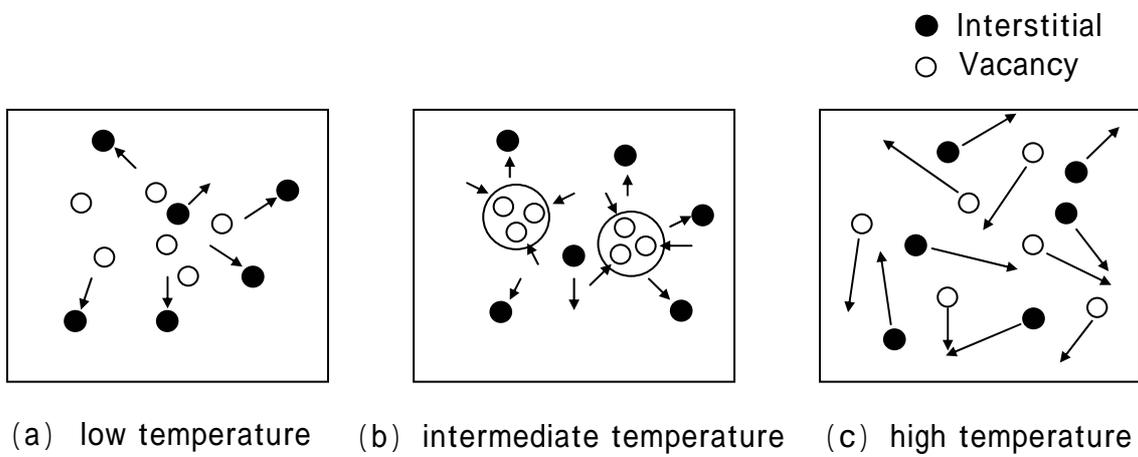


Fig. 6-4 Behavior of point defects induced to supersaturation.

Table 6-1 The characteristic table of GaSb.

	GaSb MCP Wafer Technology Ltd.	
Method of crystal growth	S/C	
Conductivity type	n-type	
Dopant	Te	
	Seed end	Tail end
Resistivity	9.0×10^{-3}	3.8×10^{-3}
Hall mobility	3.3×10^3	3.0×10^3
Carrier concentration	2.1×10^{17}	5.4×10^{17}
Average EPD	7200	$<1 \times 10^4$
Thickness	494-520 μ m	
Diameter	50.6 mm	
Process	surface	mirror
	backside	
Orientation	(100)	

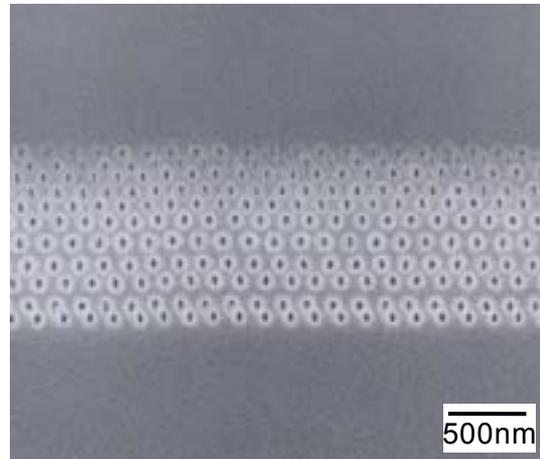


Fig. 6-5 FE-SEM image of cavity using FIB.

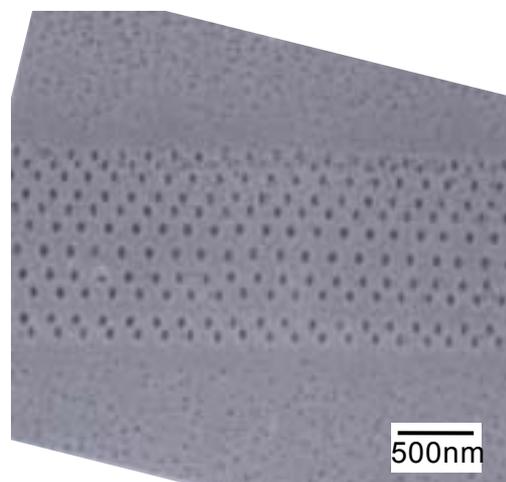


Fig. 6-6 FE-SEM image of cavity using FIB after mplantation.

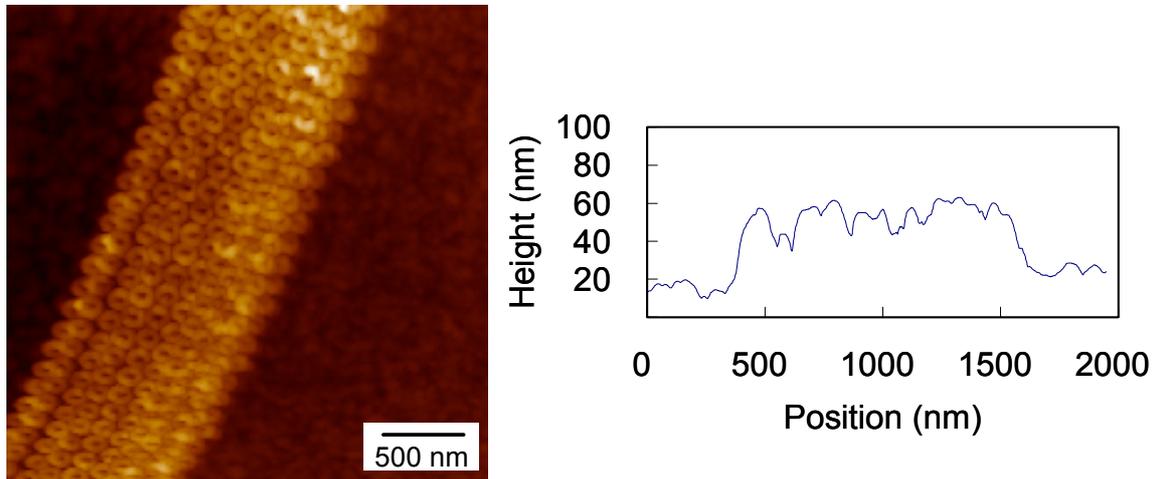


Fig. 6-7 AFM image of the cavity before implantation and depth profile.

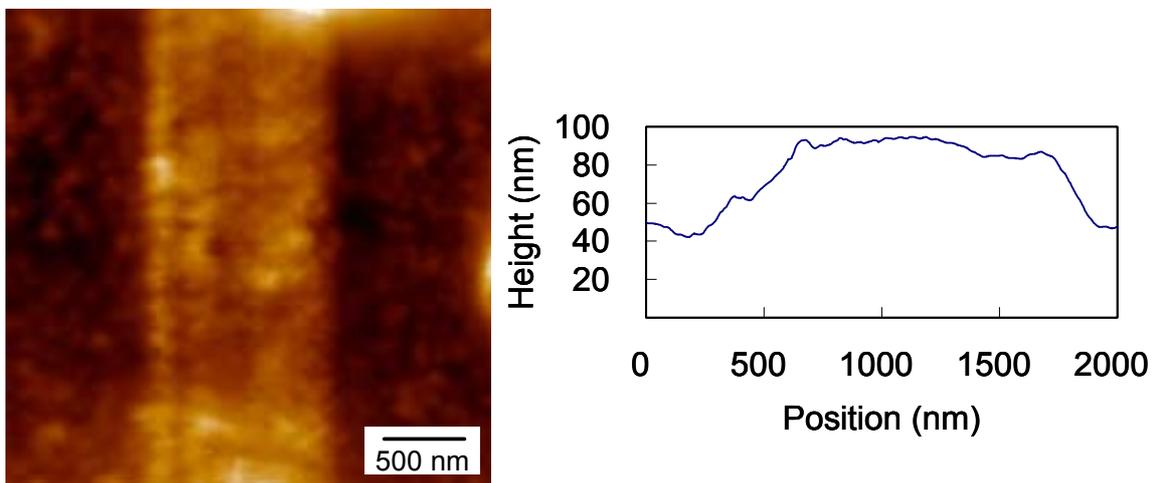


Fig. 6-8 AFM image of the cavity after implantation and depth profile.

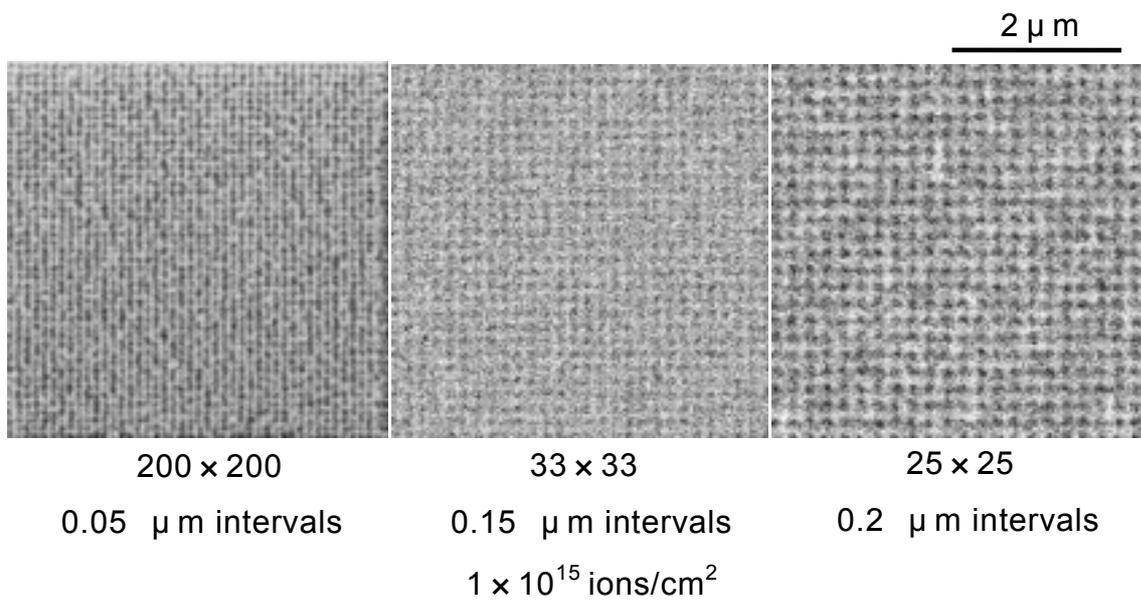


Fig. 6-9 Initial structure fabricated by FIB.

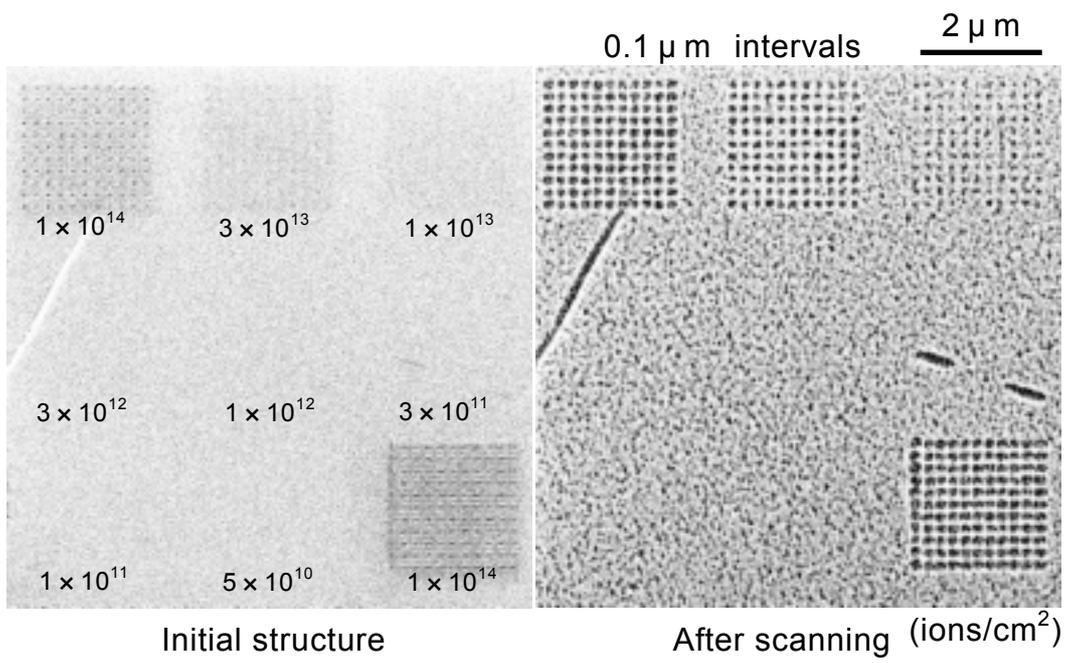


Fig. 6-10 Nano-fabrication by FIB.

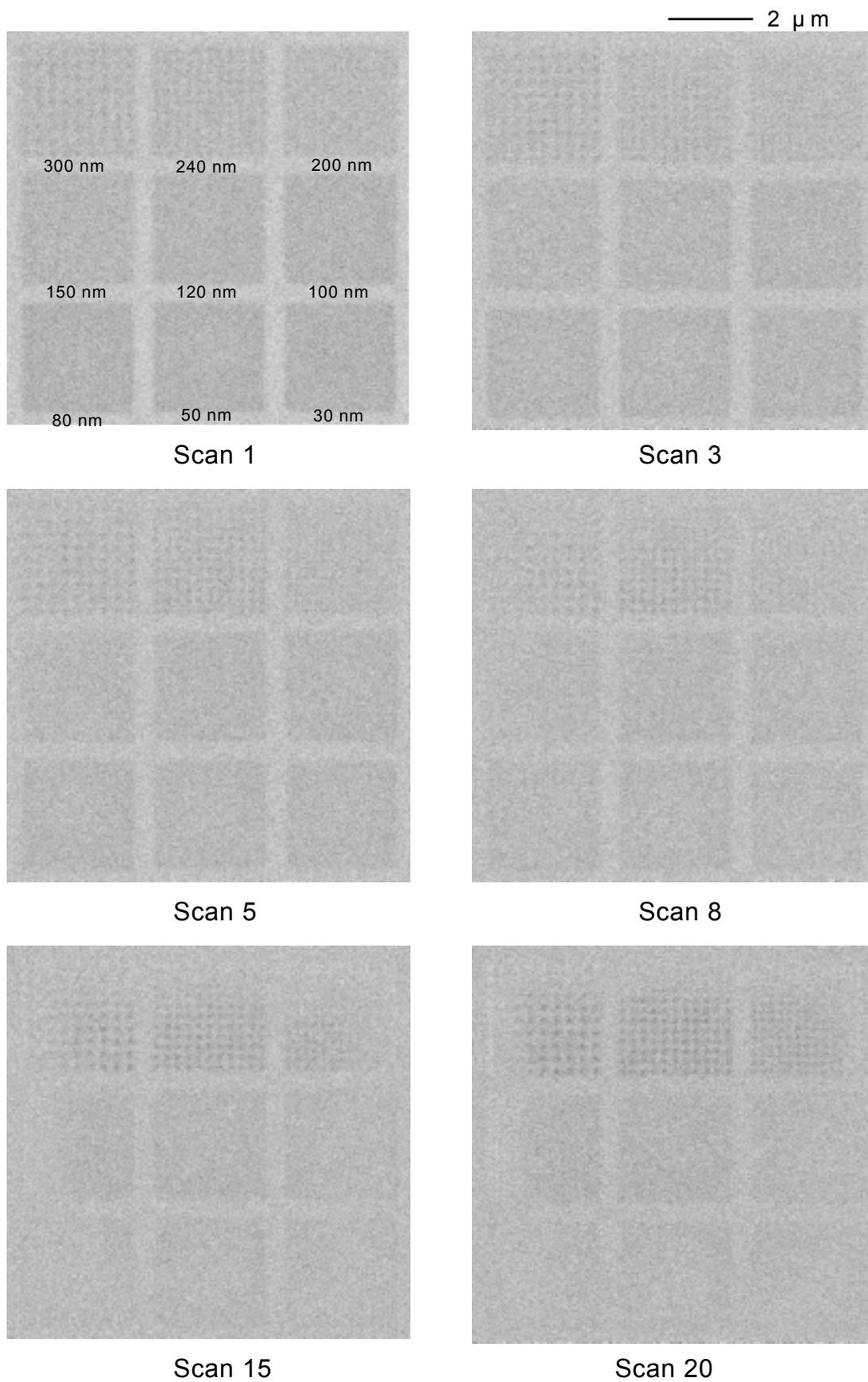


Fig. 6-11 FIB image of GaSb implanted with 15 keV Ga⁺ to the doses of 1×10^{16} ions/cm².

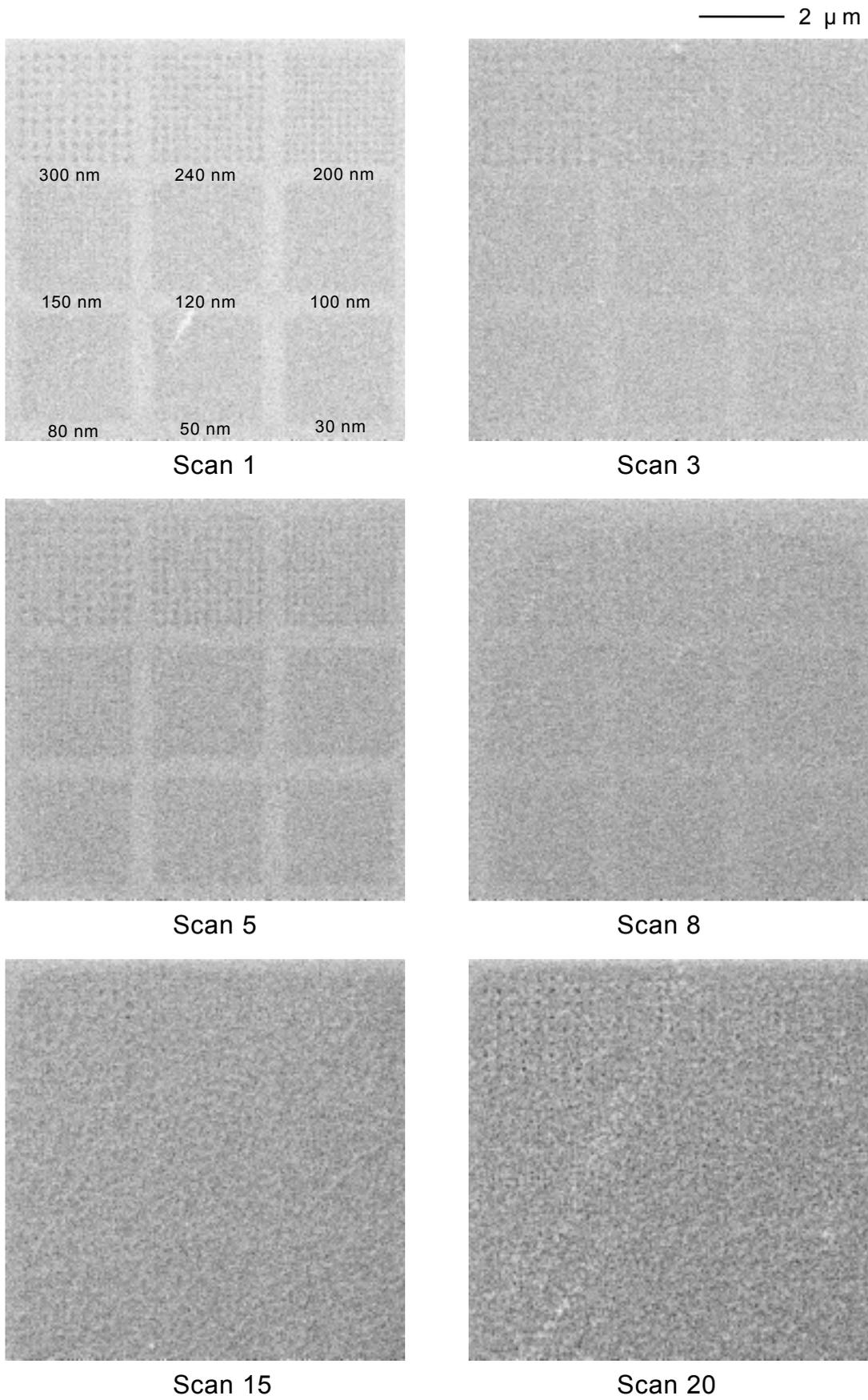


Fig. 6-12 FIB image of GaSb implanted with 30 keV Ga⁺ to the doses of 1×10^{14} ions/cm².

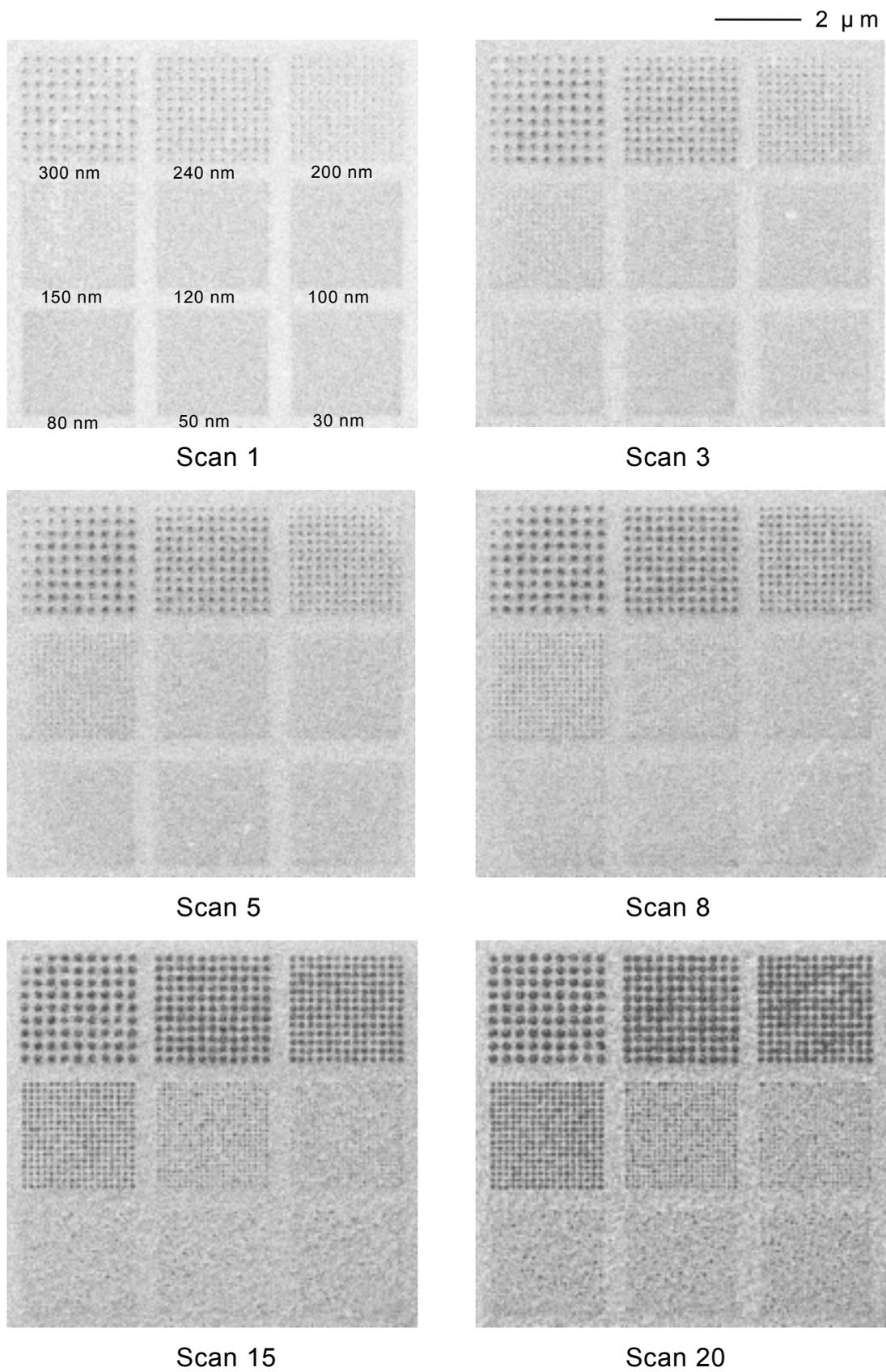


Fig. 6-13 FIB image of GaSb implanted with 30 keV Ga^+ to the doses of 1×10^{15} ions/cm².

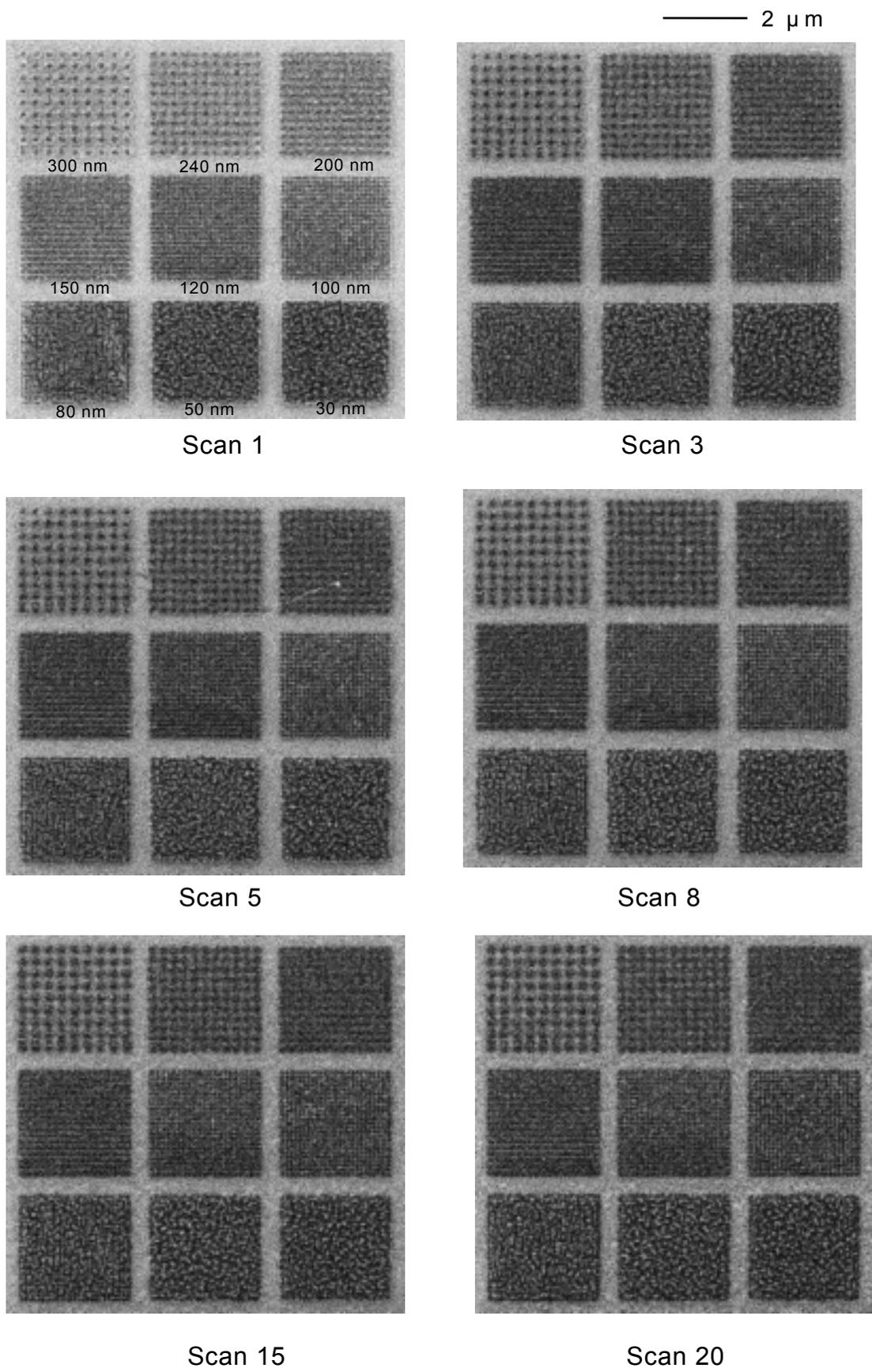


Fig. 6-14 FIB image of GaSb implanted with 30 keV Ga^+ to the doses of 1×10^{16} ions/cm².

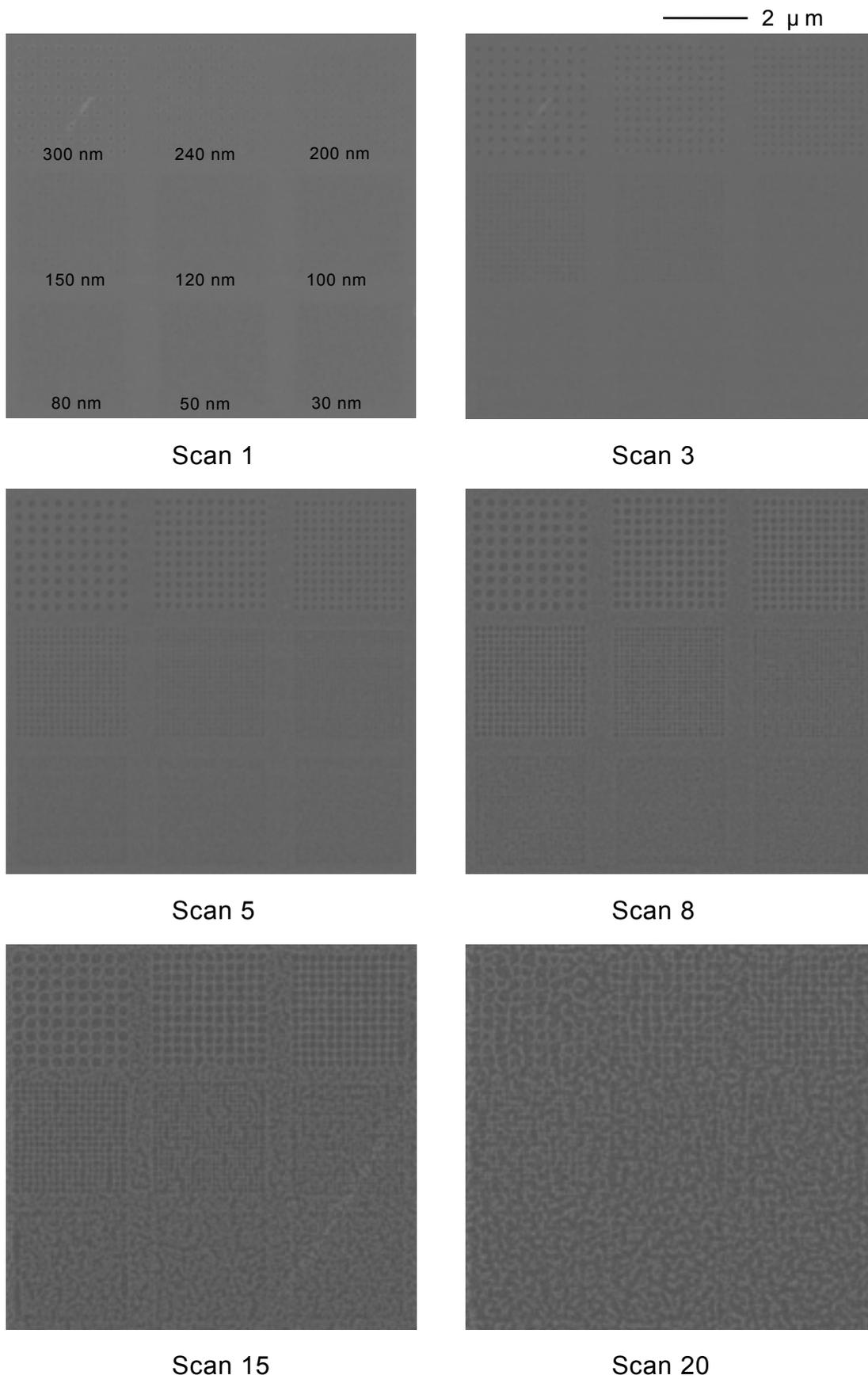


Fig. 6-15 FIB image of GaSb implanted with 50 keV Ga⁺ to the doses of 1×10^{14} ions/cm².

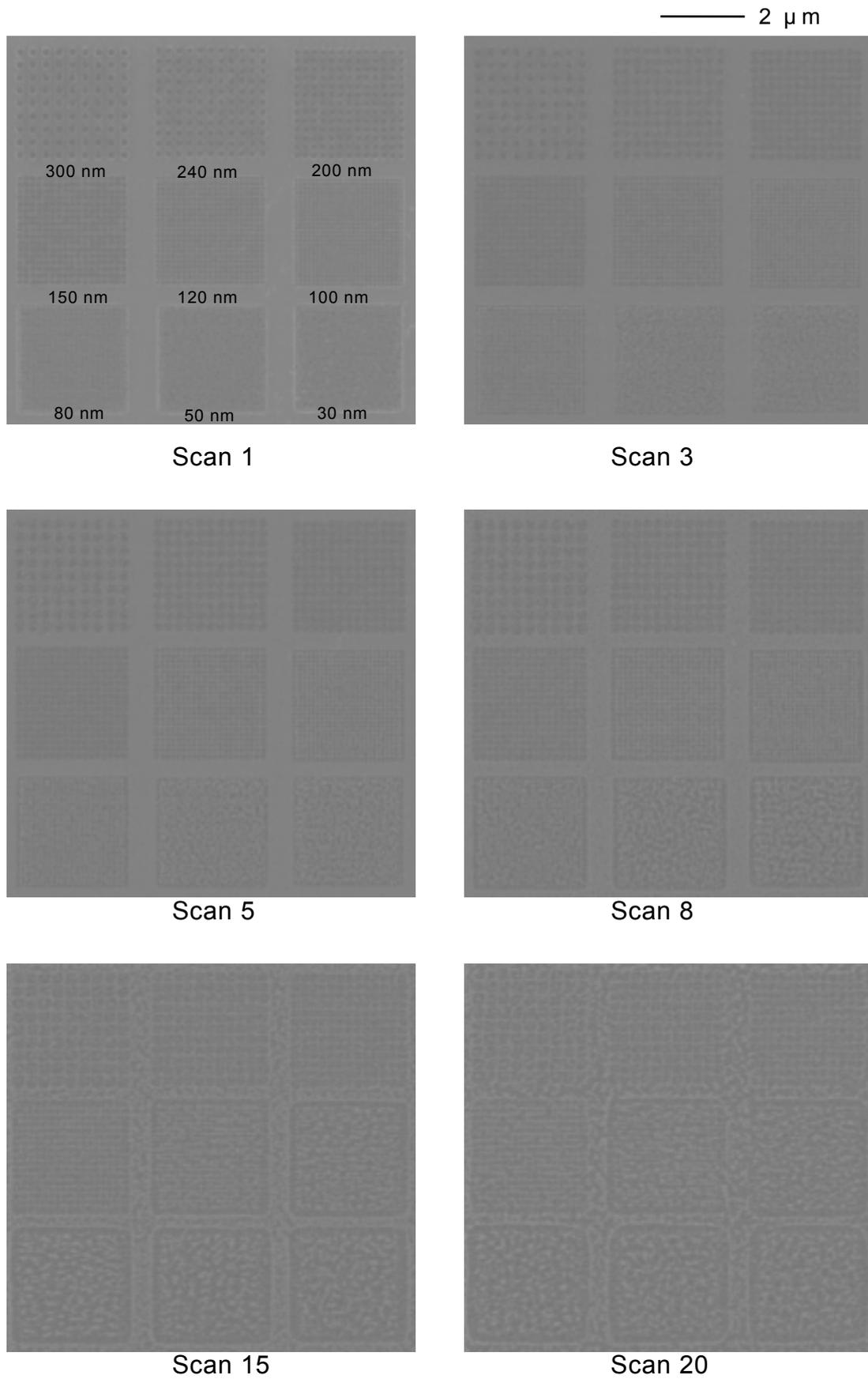


Fig. 6-16 FIB image of GaSb implanted with 50 keV Ga^+ to the doses of 1×10^{15} ions/cm².

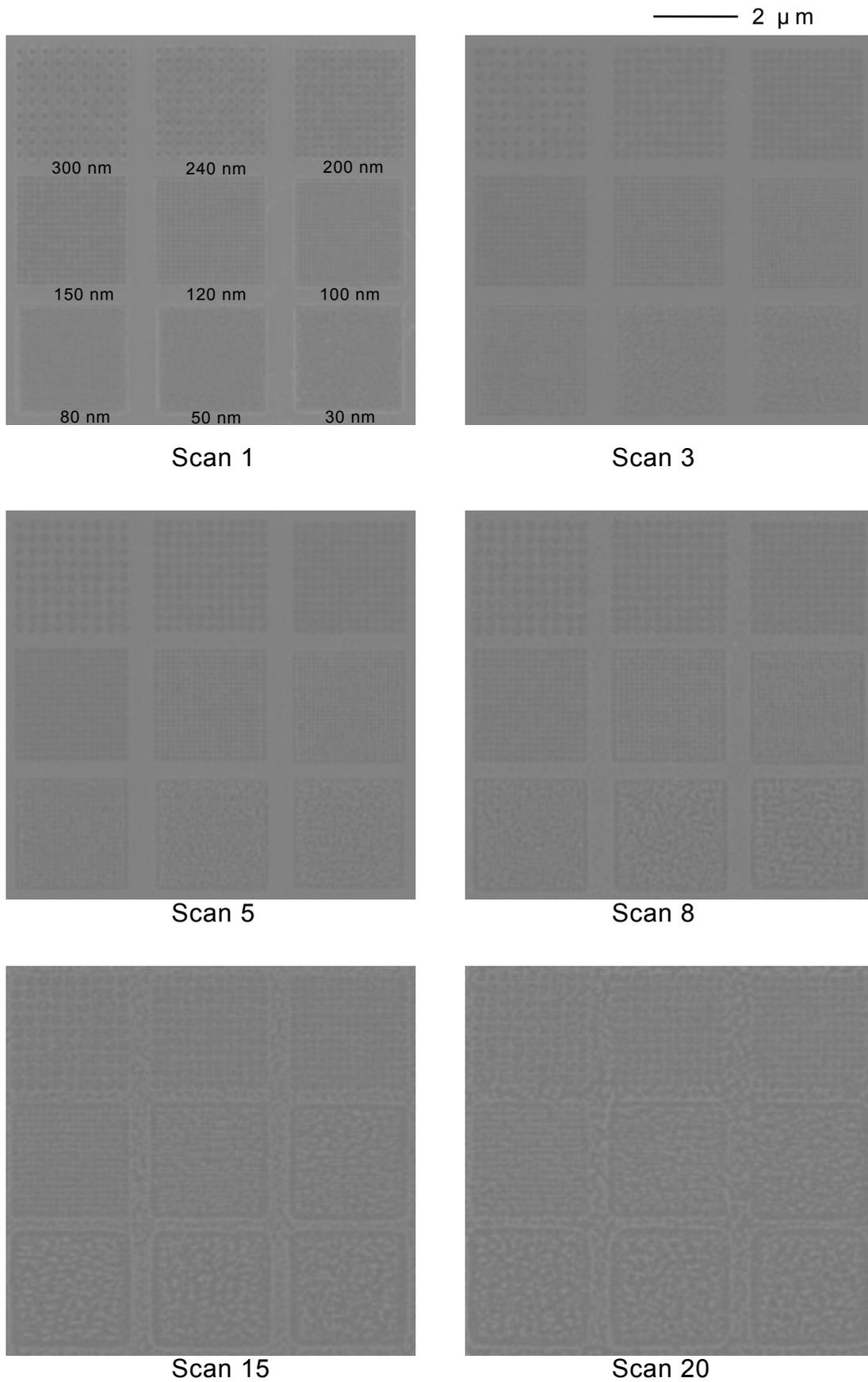


Fig. 6-17 FIB image of GaSb implanted with 50 keV Ga⁺ to the doses of 1×10^{16} ions/cm².

第 7 章 新しい系の探索

7-1 序

セル状構造はこれまでのところ GaSb、InSb にしか見出していない。通常の半導体物質では、高注入量のイオン注入を行なうと、損傷エネルギーが臨界値以上蓄積された領域はアモルファス化するだけであると信じられている¹⁾。しかし第 3 章でこのセル状構造は、点欠陥の移動による自己組織化現象によって形成されることを確認した。イオン照射によって導入された格子間原子と原子空孔の低温での移動度の違いによりセル状構造が形成されるとすれば、このような構造は、イオン注入条件、例えば注入温度やイオン種類(イオンレンジ)を選ぶならば、GaSb、InSb 以外の他の無機物質でも形成される可能性がある。この現象が多くの物質で見つかれば、それぞれの物性を利用して多様な応用が可能となる。吸着や触媒作用の大きい物質ならばこれをイオン注入することにより表面を大きくしその効率を飛躍的に増大することが可能となる。特に半導体の場合にはバンドギャップの違いによって多様なデバイス開発の可能性がある。他の系で見つかるか否かは、現象解明の点からも興味がある。現在 GaSb と InSb でこの現象が確認されているが、他の系では確認されていない(Ge は可能性を考えている)。もし他の系でまったく見つからなければ Sb 固有の性質が関与していることがはっきりするし、そうでなければ現象が観察された物質の特性と観察されない物質の特性を統合して検証することにより、一般性のある原因を抽出できる。それができれば、次にはより合理的な探索が可能になる。

本章では元素半導体および - 族化合物半導体について探索を試みる。特に以下の点で興味がある。これらの半導体の多くはすでに、電子、光デバイスとしてかなり広く使われているものであり、現象を確認できればインパクトは大きい。特に化合物半導体は混晶という形で、バンドギャップ等を自由に制御しており、これらへの応用まで考えられる。また元素半導体で確認されるならば、機構の一般化を抽出する本格的な第一歩になるだろう。

この研究の意義をもう 1 点述べておく。FIB を利用した注入量、注入場所、注入イオン、注入エネルギー等をよく制御して行なう照射実験である。そのことは点欠陥をよく制御して

サンプルをつくりだすことを意味しており、通常の照射実験に比べて実験者の意図を盛り込むことが可能である。このため、実験結果の解析にはきわめて有利である。多くの格子欠陥の研究があいまいさの残る結果しか残していないが、この研究の進展は半導体点欠陥の挙動に関して信頼できるデータをもたらすことが期待される。

取り扱った物質のうち Ge については、イオン照射された Ge 表面 SEM 像、断面 TEM 像に、本研究と良く似た欠陥構造が観察されている²⁾。また GaSb、InSb に共通する Sb 原子を有する - 族化合物半導体 AlSb は、残念ながら単結晶基板が入手できなかった。

さらに本来なら低温でのイオン注入後、SEM、TEM による評価を行なうことが望ましいが、実験が煩雑であり時間がとられる。よってイオン注入には大学に設置された FIB を使用し、室温で Ga イオン照射を行ない、セル状構造形成の可能性を検証した。またいくつかのサンプルに関しては低温 Sn イオン注入も行なっている。

7-2 実験方法

比較のために (100)GaSb、(111)InSb の FIB 照射を行なった。そのほかに元素半導体である Si、Ge、- 族化合物半導体の GaAs、GaP、InAs、InP の合計 8 サンプルを用いた。FIB は Micrion 9500 FIB を用いた。注入は室温で行ない、イオン種は Ga^+ 、加速電圧は 50 keV である。注入量は 1×10^{15} 、 1×10^{16} 、 1×10^{17} ions/cm² である。照射領域は $2.4 \mu\text{m} \times 2.4 \mu\text{m}$ で行なった。

低温イオン注入には Ge、GaP、InAs について行なった。イオン種 Sn^+ 、加速電圧 60 keV で Ge の注入量(基板温度)は 8.3×10^{14} ions/cm² (148 K)、 2.0×10^{15} ions/cm² (131 K)、GaP は 8.3×10^{14} ions/cm² (131 K)、InAs は 1.1×10^{15} ions/cm² (135 K) である。また Ge に関しては、イオン注入による基板の表面変化がなかったため、 Cu^+ を用い、加速電圧 60 keV で注入量 1.1×10^{16} ions/cm² (157 K) のサンプルを作製した。評価は FE-SEM (JEOL JSM-6400F) によって行なった。

7-3 実験結果

7-3-1 FIB を用いたイオン照射

Figure 7-1 に GaSb と InSb の FIB 像を示す。注入量は左から 1×10^{15} 、 1×10^{16} 、 1×10^{17} ions/cm² である。イオン照射によって表面に凹凸が形成されている。 1×10^{17}

ions/cm² では照射領域よりもかなり大きく膨らんでいる。InSb は GaSb ほど大きな変化はないが表面に盛り上がりが見られた。InSb のほうが GaSb より凹凸は丸みをおびている。また GaSb、InSb 両方のサンプルの低注入量 1×10^{15} では試料が損傷しているだけで凹凸は観察されなかった。

次に Fig. 7-2, 3 に Si、GaAs、GaP、InP の結果を示す。これらの試料に関しては照射領域が形成されているだけで GaSb、InSb のような表面凹凸は観察されなかった。

Figure 7-4 に Ge、InAs の結果を示す。この 2 つの試料についてはイオン照射によって表面に盛り上がりが見られた。このことよりイオン注入した GaSb、InSb 表面に形成される特異な現象(セル状構造形成)と類似の挙動が Ge、InAs で現われる可能性が示された。

7-3-2 低温イオン注入

次に Ge、GaP、InAs について低温イオン注入した表面 SEM 観察結果を Fig. 7-5 に示す。注入した表面には GaSb、InSb のような欠陥構造はできていない。しかし Ge には特異な表面構造が形成された。Fig. 7-6 は Ge に Sn⁺を 8.3×10^{14} ions/cm² 注入したものである。表面に 0.5 mm-1 mm 程度の島のようなものが形成されている。GaSb に形成される欠陥構造と比較して、スケールが大きく、GaSb と類似の現象のあらわれであるのかは今後詳しい解析を行ない評価したい。

7-4 考察

7-4-1 セル状構造形成を支配する因子

これまで得られているデータをもとに、特異な欠陥構造の形成を支配する因子について議論する。ここで、セル状構造が確実に成長することが確認されているものは、GaSb、InSb である。FIB の結果から Ge についてはかなり可能性が高いと考えられる。また InAs についてはその可能性が残されている。なお、別表 (Table 7-1, 7-2) および Fig. 7-7 に各種半導体の物性値をまとめている³⁻⁵⁾。

7-4-2 セル状構造形成の可能性に関する考察

表記の考察を行なうため、まずセル状構造形成過程を分解してみた。第 1 段階はポイ

ドの形成である。第 2 段階はボイドの深さ方向への成長であり、第 3 段階は壁の異常成長である。イオン照射により、セル状構造が成長するためには、これら 3 段階が実現する必要がある。以下、これら各ステージを支配する因子について考える。

ボイド形成： GaSb、InSb のいずれの結果でも、イオンレンジの深さに中心をもつ大きいボイド(直径 30-50 nm)が、臨界注入量を超えたとき突然現われる。ボイド間の間隔はほぼ一定である。著者は導入された点欠陥が過飽和に蓄積され、それが臨界を越えたとき、突然集合しボイドをつくると考えている。このボイド形成には他の効果に加わっている可能性がある。Destefanis と Gailliard は⁶⁾、熱スパイクによって局所的に高圧を生み出し、これが弾性限界を越えたとき、変形しボイドが形成されるとしている。GaSb、InSb の臨界せん断応力は、他の化合物半導体に比べむしろ大きい点、これには疑問が残る。構造変化にともなう体積変化の効果はあるかもしれない。注入によって、構成元素が相分離して例えば Ga と Sb に分かれた場合、自由体積が生じる。またアモルファス化による体積減少もあるかもしれない。

上記のような現象が起きるとして、これに関連する物性値を拾い出してみると、化合物半導体の融点、化合物半導体の形成エネルギー、成分の融点および飽和蒸気圧、液体と固体との密度差、弾性定数、臨界せん断応力等が考えられる。さらに点欠陥に関するパラメータとして、はじき出し閾値、点欠陥形成エネルギー、移動エネルギーなどがある。

まず点欠陥に関するパラメータについては、はじき出し閾値については、古いデータがあるが、それ以外についてはほとんど知られていない。このうち、特に GaSb と InSb に特徴的な物性値は見出せない。

化合物半導体の物性値に関しては、融点が低いことが GaSb、InSb に特徴的である。GaSb は 712 、InSb は 943 、Ge は 941 、InAs は 943 というように特異な構造が発現した系では他の系と比べて融点が比較的低い。また、弾性定数についてもある程度共通の傾向がある。GaSb は 8.83、InSb は 6.75 と低く、InAs は 8.65、Ge は 12.85 (dyne/cm²)である。これも融点と同様に、特異な現象が発現した系では比較的小さい。ボイド形成機構を考えると、弾性定数が小さい = 柔らかいほうが点欠陥(空孔)を過飽和に保持できるため、セル構造形成に有利と考えられる。

ボイドの深さ方向への成長： ボイドが成長するためには生成されたフレンケル対の消滅が起こりにくいことが必要である。そのためには、注入時、格子間原子がすみやかに移動し、原子空孔は生成された位置にとどまることが望ましい。化合物半導体の点欠陥の移動度については確実な知識は少ない。J. W. Corbett と J.C.Bourgoin のレビュー⁷⁾に、 -

化合物半導体の照射後の回復データがまとめられている。これには 5 つの回復ステージがあり、その温度は Table 7-3(再掲)のようになる。各ステージの同定は確立しているとはいえないが、通常格子間原子は相当低温でも移動し、原子空孔は動きにくいとされている。その後の GaAs の回復過程に関する理解などから、少なくとも、このステージは格子間原子の移動によるものであり、原子空孔の移動は以後であると考えられる。表に従えば、GaSb と InSb の、このステージ、つまり格子間原子の移動は注入中に起きているが、原子空孔の移動は注入中は抑制されていると考えられる。すなわち、ボイドの成長にとって有利である。これに対して GaAs は回復ステージが総じて高い温度でおこり、注入中も格子間原子の移動さえ抑制されている。注入時のボイド成長には不利である。InAs の回復ステージは、GaSb および InSb に近い。

なお、各化合物半導体における自己拡散の拡散係数を $1/T$ に対してプロットしたものを Fig. 7-7 に示す(拡散定数および活性化エネルギーは Table 7-2 参照)。GaSb の拡散係数は GaSb 中の Ga、Sb ともに大きい。また同様に特異な構造を発現する Ge も自己拡散係数は大きい。一方で Si や InP 中の P、GaAs 中の Ga などの拡散係数は小さい。これらには特異な構造は発現していない。拡散係数の大きいものがセル状構造を形成しやすい傾向が見受けられる。

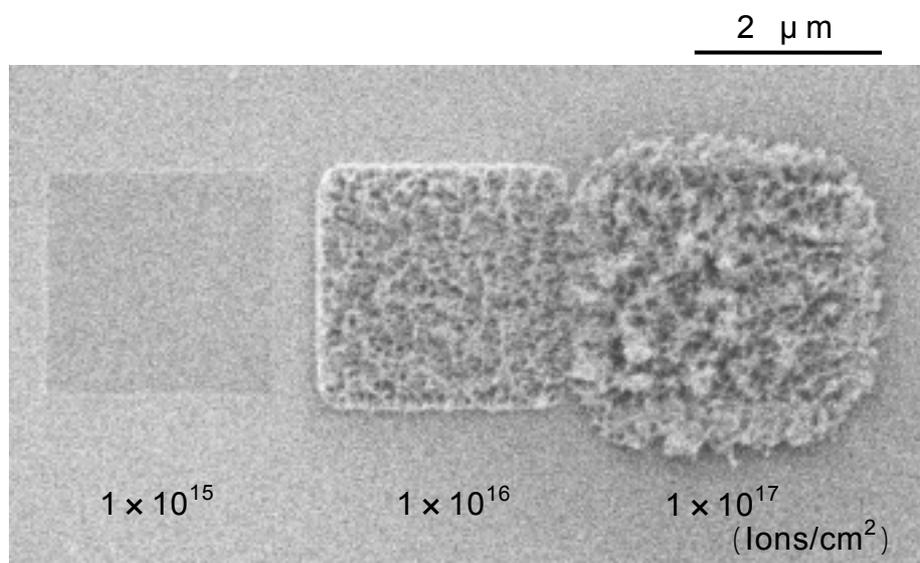
壁の異常成長：壁が異常成長するためには、本研究の結果が示す限り、壁がアモルファスにならなければならない。その理由のひとつは、アモルファスならば、近接原子の種類および方向に対する自由度が結晶に比べはるかに高いので、格子間原子の良いシンクとなりうることである。それゆえ、イオン照射によって壁がアモルファス化するとともに壁下部が格子間原子を吸収し急速に壁がもちあがり、セル状構造が発達する。アモルファス化の利点はもうひとつある。一般に表面積が増大することはエネルギー的に不利であり、セル状構造の成長は、熱力学的にあり得そうも無く思える。原子論的にみれば、結晶の場合、表面の増大はダングリングボンドの増加にともなう、表面エネルギー増加をもたらす。しかし、アモルファスはそもそもダングリングボンドを高密度にもっている。さらにボンド結合に自由度があるため、表面のエネルギー的な不利は結晶のように大きくない。このステージで Sb が固有の働きをしていることを示す実験結果は現在のところ得ていない。

以上、3 つのステージを支配する因子について検討してきたが、第 1 のステージに関しては、物質固有の物性に支配されている可能性がある。たとえば GaSb と InSb など限られた物質しか生じえない可能性がある。第 2 のステージは点欠陥の移動度の問題であり、どのような物質でも温度など適当なイオン照射条件を与えれば有利な状況が実現するで

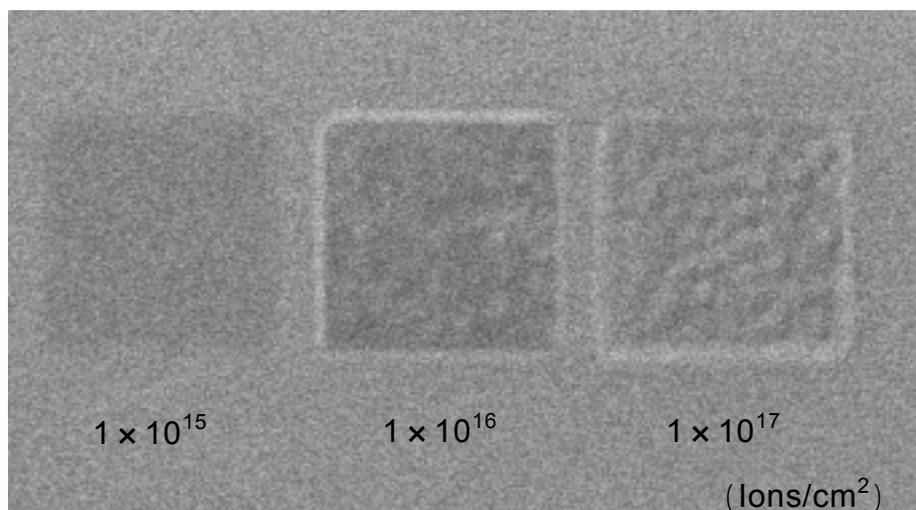
あろう。第 3 のステージもおそらくどのような物質でも非晶質化すれば、成立するであろう。以上の議論によれば、本章で行っている探索で新たに見出す系はとりあえず限られた系にとどまるかもしれない。しかし、第 1 のステージを人為的に作りその後、2、3 のステージを進めることによって、セル構造を相当多くの物質で実現できる可能性がある。たとえば、GaAs が通常のイオン注入ではセル状構造が成長しないとする。その場合、第 6 章で行ったように、はじめに表面に凹凸をつくる。その後適当な温度で (GaAs の場合おそらく室温以上で)、イオン照射することによってセルを発達させる。

7-5 結論

本研究で観察されたセル状構造は現在のところ GaSb、InSb に見出していない。本章では元素半導体および III-V 族化合物半導体について探索を試みた。FIB を使用した室温 Ga イオン注入では、GaSb、InSb 表面に観察される特異な現象 (セル状構造形成) は Ge、InAs にも発現する可能性が示された。Si、GaAs、GaP、InP では損傷領域が形成されるだけで、特に凹凸は観察されなかった。Ge、InAs、GaP については低温 Sn イオン注入を行ったが GaSb、InSb のような欠陥構造は形成されなかった。しかし Ge 表面に 0.5 μm -1 μm 程度の島のようなものが観察された。GaSb に形成される欠陥構造と比較して、スケールが大きく、GaSb と類似の現象のあらわれであるのか否かは今後詳しい解析を必要とする。

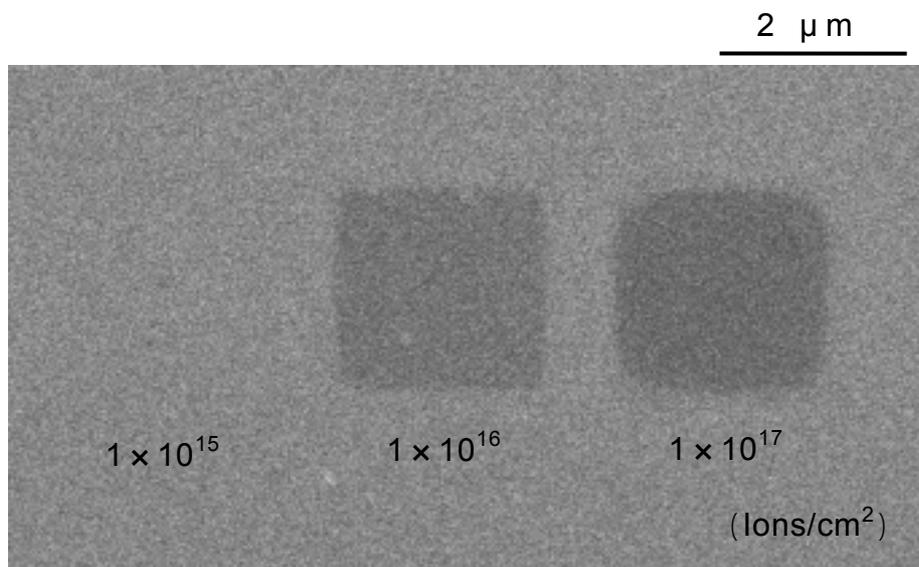


GaSb

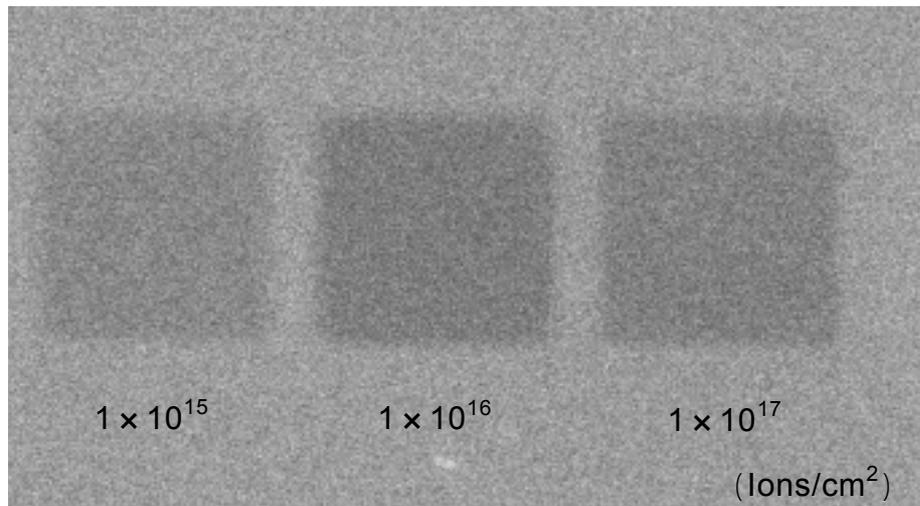


InSb

Fig. 7-1 FIB image of GaSb and InSb surface implanted with 50 keV Ga^+ at room temperature.



Si



GaAs

Fig. 7-2 FIB image of Si and GaAs surface implanted with 50 keV Ga^+ at room temperature.

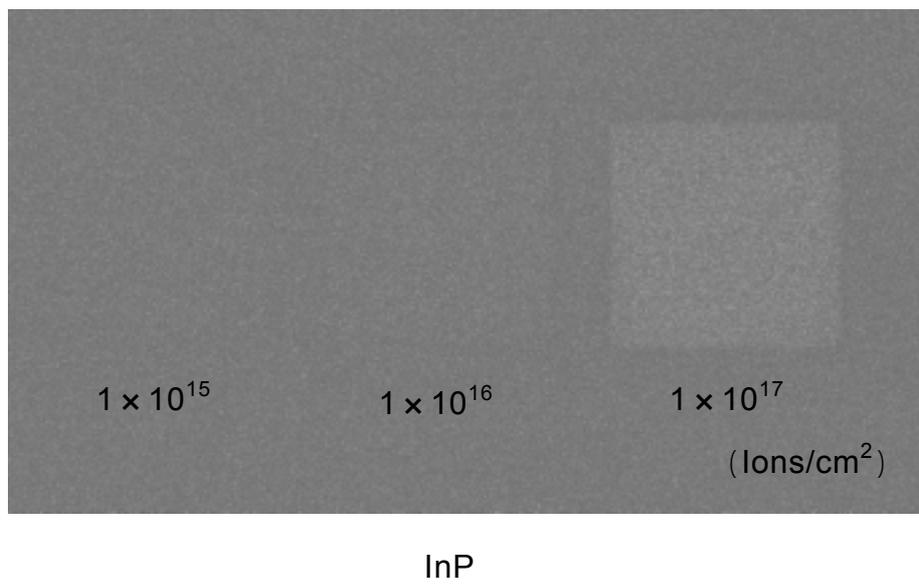
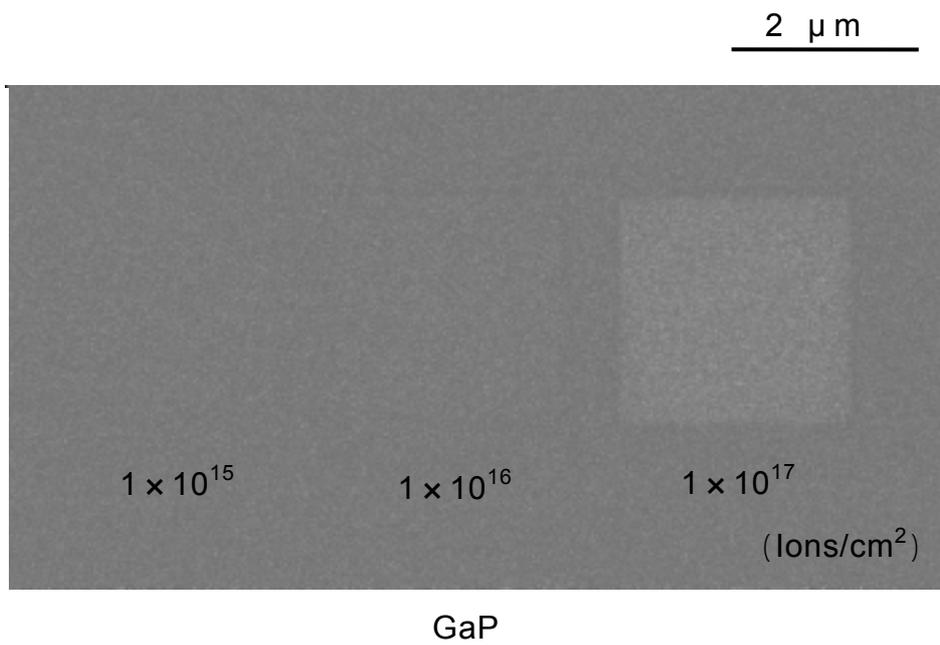
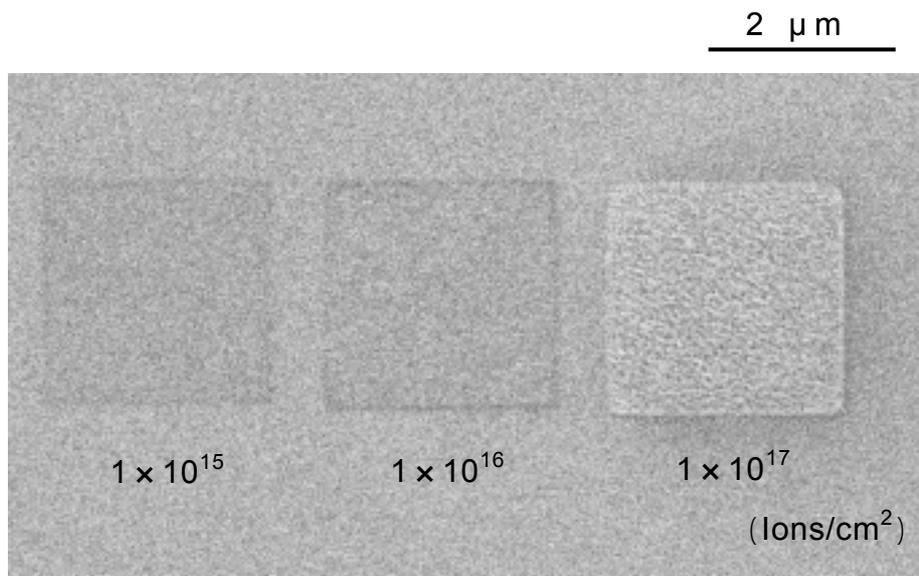
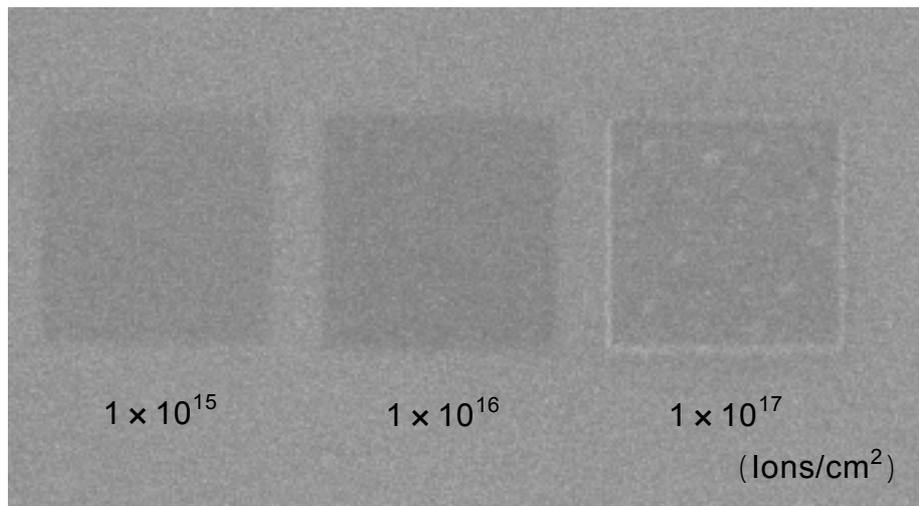


Fig. 7-3 FIB image of GaP and InP surface implanted with 50 keV Ga^+ at room temperature.



Ge



InAs

Fig. 7-4 FIB image of Ge and InAs surface implanted with 50 keV Ga⁺ at room temperature.

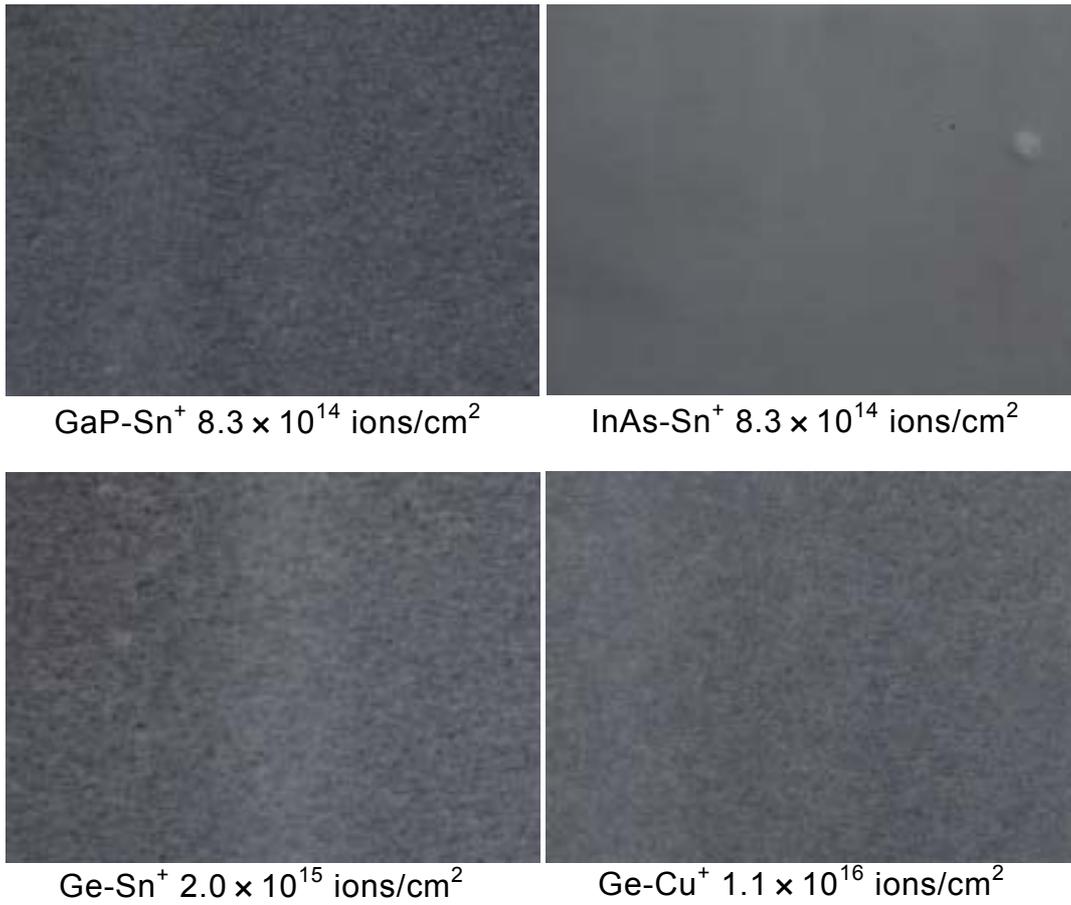
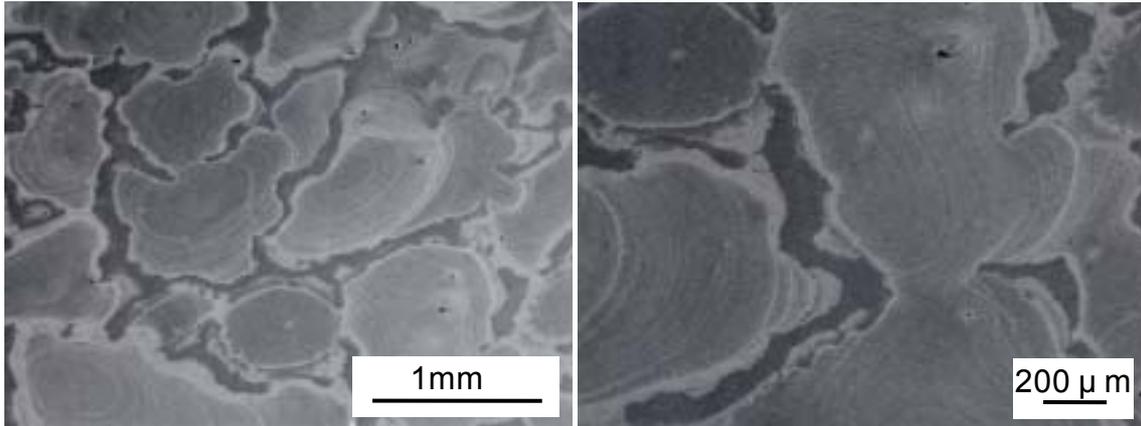


Fig. 7-5 FE-SEM images of - compound semiconductors surface implanted with 60 keV Sn⁺ and Cu⁺.



Ge-Sn⁺ 8.3×10^{14} ions/cm²

Fig. 7-6 FE-SEM images of Ge implanted with 60 keV Sn⁺.

Table 7-1 Properties of compound semiconductor materials at 300 K. ³⁻⁵⁾

	Si	Ge	BN	BN	BP	Bas	AlN	AlP	AlAs
Crystal structure	D	D	ZB	W	ZB	ZB	W	ZB	ZB
Lattice constant, A ()	5.4309	5.65754	3.615	2.15	4.538	4.777	3.111	5.4625	5.6611
C				6.69			4.98		
Atomic weight	28.086	72.59	24.82 8		41.79 5	85.743	40.988	57.956	101.9
Density (g/cm ³)	2.328	5.3243	3.45	2.555	2.97	5.22	3.26	2.4	3.598
Melting point ()	1420	941	>270 0	~ 3000	>200 0			~ 2000	1740
Line thermal expansion coefficient (10 ⁶ /K)	2.4	5.5	3.5	2.9a, 45.5c			4.03- 6.09		5.2
Thermal conductivity (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	1.4	0.6		0.8			0.2-0.3	0.9	0.91
Free energy of formation (kJ/Kg·atom)									
Dielectric constant	11.9	16	7.1	3.5			9.14		10.06
Energy gap (eV) (300K)	1.11	0.66	0.8		2	1.46	5.9	2.45	2.13
Effective mass, m ⁰									
Electrons	//0.91 0.19	//1.6 0.08				1.2			0.5
Heavy holes	0.59	0.28				0.31			0.46
Light holes	0.16	0.044				0.26			0.22
Mobility (cm ² /Vs)									
Electrons	1880	4000						80	180
Holes	450	1500					14		
Displacement energy (eV)									
Column atom									
Column atom									
Elastic coefficient (10 ¹¹ dynecm ⁻²)									
C ₁₁	16.48	12.85	71.2		28.73	23.35		13.82	12.2
C ₁₂	6.35	4.83							
C ₁₄	7.9	6.68							

s	AlSb	GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb
Crystal structure	ZB	W	ZB	ZB	ZB	W	Zb	ZB	ZB
Lattice constant, a ()	6.1355	3.18	5.4495	5.653	6.095	3.533	5.8694	6.058	6.4789
C		5.166				5.692			
Atomic weight	148.74	83.73	100.69	144.64	191.47	128.83	145.79	189.74	236.57
Density (g/cm ³)	4.26	6.1	4.129	5.307	5.613	6.88	4.787	5.667	5.775
Melting point ()	1080		1467	1238	712	~ 1200	1070	943	525
Line thermal expansion coefficient (10 ⁶ /K)	4.88	5.59a, 3.17c	5.3- 5.81	6	6.7		4.5	5.19	5.04
Thermal conductivity (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0.56		1.1	0.54	0.33		0.7	0.26	0.18
Free energy of formation (kJ/Kg · atom)				35.29	28.39			19.22	12.89
Dielectric constant	14.4	12	11.1	13.18	15.69		12.35	14.55	17.72
Energy gap (eV) (300K)	1.62	3.39	2.26	1.428	0.7	2.4	1.351	0.356	0.18
Effective mass, m ⁰									
Electrons	0.39	0.19	//1.15 0.21	0.071	0.047		0.08	0.023	0.012
Heavy holes	0.5	0.6	0.86	0.5	0.39		0.56	0.41	0.48
Light holes	0.11		0.14	0.082	0.056		0.12	0.025	0.016
Mobility (cm ² /Vs)									
Electrons	200	380	200	8500	7700		6460	33000	10000 0
Holes	420		120	420	1400		150	460	1700
Displacement energy (eV)									
Column atom				8.8	-		6.7	6.7	5.8
Column atom				10.1	-		8.7	8.5	6.8
Elastic coefficient (10 ¹¹ dynecm ⁻²)									
C ₁₁	8.939		14.12	11.88	8.83		10.22	8.65	6.75
C ₁₂	4.425		6.253	5.82	4.033		5.76	4.85	3.47
C ₁₄	7.9	6.68							

Table 7-2 Self- and impurity-diffusion coefficients ⁶⁾.

Diffusant	D_0 (cm ² /s)	Q (eV)
Ga (in GaSb)	3.2×10^3	3.15
Sb (in GaSb)	3.4×10^4	3.45
In (in InSb)	1.76×10^{13}	4.3
Sb (in InSb)	3.1×10^{13}	4.3
Ge (in Ge)	7.8	2.97
Si (in Si)	9.0×10^3	5.13
Ga (in GaAs)	1×10^7	5.6
As (in GaAs)	7×10^{-1}	3.2
In (in InP)	1×10^5	3.85
P (in InP)	7×10^{10}	5.65
In (in InAs)	3×10^7	4.45
As (in InAs)	6.0×10^7	4.0

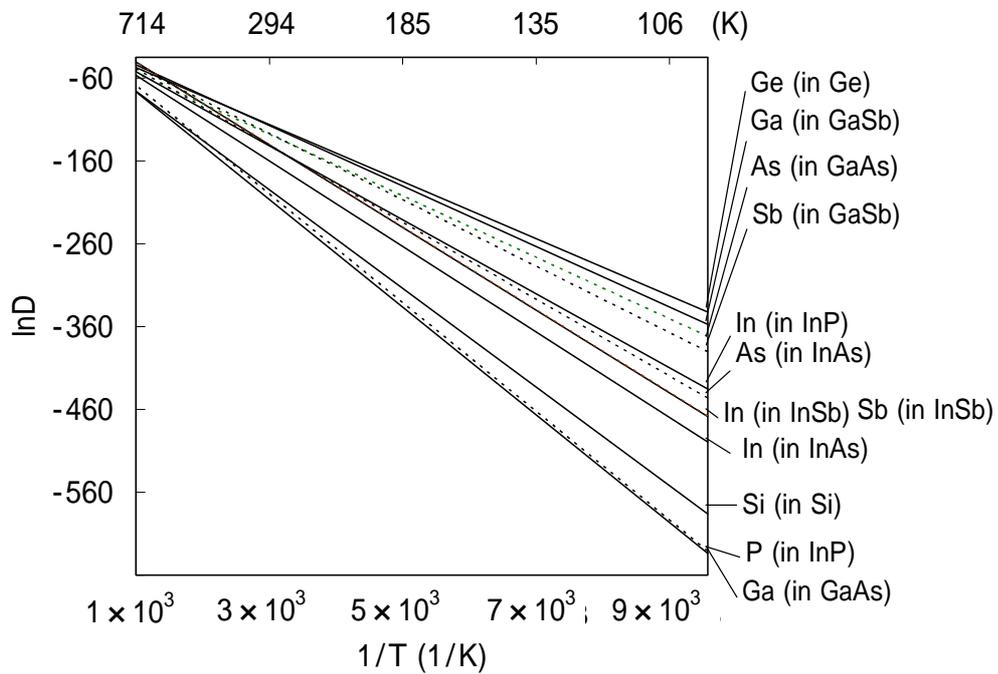


Fig. 7-7 Diffusion data of element and compound semiconductors.

Table 7-3 Recovery stages in - compounds⁸⁾. (K)

Stage	GaAs	GaSb	InAs	InSb
	90	120	100	90
	220	160	120	150
	280	200	190	175
	280	200	190	210
	500	360	300	270

第 8 章 総括

本研究では、低温 GaSb と InSb に 60 keV で加速した Sn^+ イオン注入を行ない、表面に特異なセル状構造の形成を見出した。そして形成機構の提案、モデルの検証等、格子欠陥の見地から研究を深化させた。これらの成果を基盤として、この新しい知見をナノファブリケーションに応用した。さらに同現象の探索を元素半導体、他の - 族化合物半導体へ広げた。本論文はこれらの成果をまとめたものであり、以下のように総括される。

第 1 章は緒言である。ここでは研究の背景と課題について概説した後、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、GaSb 表面に特異なセル状構造が形成されることを発見し、その構造の詳しい解析を行なった。 8.9×10^{14} ions/cm² 注入した表面には、内径 50 nm 程度の筒状空洞の集合が蜂の巣状に形成され、各空洞は厚さ 10 nm 程度の薄い壁で隔てられている。空洞の深さは約 220-250 nm であり、これは注入イオン飛程の約 10 倍にあたる。空洞を隔てる壁の厚さは 10 nm 程度である。その上部は非晶質であるが、下部の局所回折像にはマトリックスと同じ結晶スポットが現われてくる。その下には、厚さ約 50 nm の強く歪みを受けた領域がある。この特徴的な欠陥構造に対して、イオン照射によって作られる格子間原子と空孔の移動度の差が大きいことを前提として、この特徴的な欠陥構造の形成モデルを提案した。

第 3 章では、提案した形成モデルを確かめるための実験が行われた。モデルでは、セル状構造形成はイオン注入によって形成される点欠陥挙動に支配されている。それを確かめるために、Sn イオンの注入量と基板温度を変え、点欠陥の形成量および点欠陥の移動度を変え、形成される構造の形状を調べた。低温注入の場合 2.0×10^{14} ions/cm² サンプルで、直径約 50 nm の球形ボイドが 30 nm の深さにほぼ等間隔に形成されている。注入量が増すと壁の厚さ、ボイドあるいは穴の径にはあまり変化はないが、注入量に比例して壁の高さは大きくなっている。室温注入の場合、低注入量 1.0×10^{14} ions/cm² では、表面にアモルフ

アス層が観察された。高注入量では欠陥の下のほうには丸く小さなボイドがたくさん形成されている。そして楕円形のボイドがいくつも縦に重なって欠陥構造が形成されている。

注入量を増加させるそれとともに欠陥構造体積は大きくなり、基板温度を変えると形成される欠陥構造の様相が変化する。この結果は、構造形成が点欠陥の移動に支配されているとする本研究で提案した形成機構モデルを強く支持する。これらの結果に基づいて、セル状構造形成機構のモデルに改良を加えた。

第 4 章では、イオン注入した GaSb 表面セル構造の熱アニールによる結晶性の回復を調べた。アニール後の欠陥層は結晶化していることが確かめられた。欠陥層の厚さは約 80 nm、セルを隔てる壁の厚さは 20 nm であった。アニール前と比較して壁が縦方向に収縮していた。また結晶構造はアモルファスから多結晶になっていた。壁に Sb が少なくなり、Ga:Sb の濃度比は 4:1 にまでなっている。アニールによって表面から Sb が蒸発したものと考えられる。今後アニール方法の改善方法が必要である。

第 5 章では、低温で(111)InSb に 60 keV Sn⁺イオン注入を行ない、表面に形成される欠陥の構造を調べた。表面欠陥形成挙動は、GaSb と同様であった。注入量 3.8×10^{14} ions/cm² では、直径 30 nm の球形に近いボイドが表面下に配列していた。壁の厚さは約 10 nm ほどである。 6.7×10^{14} ions/cm² では、内径 50 nm、深さ 220-250 nm 程度の筒状空洞になる。各空洞は厚さ 10 nm 程度の薄い壁で隔てられている。表面近くで In と Sb の組成比が大きく違う。深さ 200 nm ぐらいまで Sb 濃度が In より、はるかに高く、その比は深さ 100 nm で最大 4:1 である。これは[111]方向の原子配列の仕方に起因する。

第 6 章では、微細構造形成法の提案と実験について述べた。本研究で見出されたセル状構造の形成は、過飽和に導入された点欠陥の移動・消滅による自己組織化的現象である。セルのサイズはナノセル構造であるが、規則性には欠けている。これを克服するために、FIB を用いた微細構造形成法を提案した。そして室温注入ではあるが、初期構造形成後のイオン注入によってセルの成長に成功した。

第 7 章では、元素半導体および - 族化合物半導体についてセル状構造の探索を試みた。FIB を使用した室温 Ga イオン注入では、GaSb、InSb 表面に観察される特異な現象(セル状構造形成)は Ge、InAs にも現われる可能性が示された。Si、GaAs、GaP、InP では損傷領域が形成されるだけで、特に凹凸は観察されなかった。Ge、InAs、GaP については低温 Sn イオン注入を行ったが GaSb、InSb のような欠陥構造は形成されなかつ

た。

以上、本研究において、化合物半導体のイオン注入欠陥に新規な現象を見出し、これを詳細に解析し、そのメカニズムを解明するとともに、この現象をナノテクノロジーへ応用することを提案し、実際に試みた。

付録

構造の物性解明のひとつとして、フォトルミネッセンス測定による光物性評価を行なった。低温で 60 keVSn⁺を GaSb にイオン注入したサンプルを測定した。注入量は 1.3×10^{11} ions/cm² から 4.0×10^{14} ions/cm² までである。しかしながら特に GaSb 以外の変わったピークは観察されなかった。

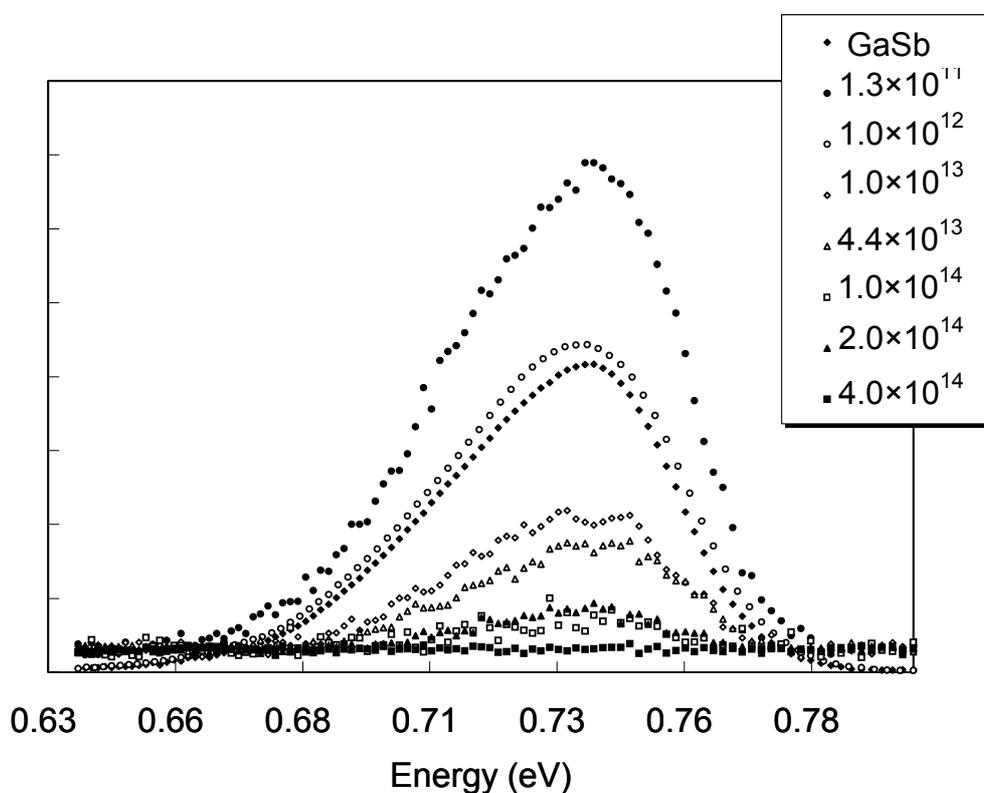


Fig. Photoluminescence of as-implanted GaSb at low temperature.

参考文献

第 1 章

- 1) Kinchin, G. H. and Pease R S., Rep. Prog. Phys., 18(1955) 1
- 2) J. Lindhard, M. Scharff and D. H. Schiott, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat-Fys. Method., 33(1963) 14
- 3) J. A. Davies, G. L. Ball, F. Brown and B. Domeij, Can. J. Phys., 42 (1964) 1070
- 4) R.S.Ohl, Bell Syst. Tech. J., 31(1952)104
- 5) W. D. Cussins, Proc. Phys. Soc., B68(1955)213
- 6) W. Schockley, U.S. Patent No. 2787(1957)564
- 7) R. S. Ohl, US Patent No. 2750(1956)541
- 8) J. W. Mayer, US Patent No. 2842(1958)466
- 9) 渡辺, 西沢, 特許公報 昭 31-7133, 昭 32-4628
- 10) T. Alvager and N. J. Hansen, Rev. Sci. Inst., 33(1962)367
- 11) J. O. McCaldin and A. E. Windmer, J.Phys. Chem. Solids, 24(1963)1073
- 12) J. F. Gibbons, J. L. Moll and N. I. Meyer, Nucl. Instrum. Meth., 38(1965)165
- 13) W. J. King et al, Nucl. Instrum. Meth., 38(1965)178
- 14) F. W. Martin, S. Harrison and W. J. King, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-5-13(1966)22
- 15) 皆藤孝, 材料科学, 35(1998)129
- 16) J. A. Brinkman, J. Appl. Phys., 25(1953)961
- 17) 梅山伸二, 博士論文(東京大学), (1977)184
- 18) 石野栞, 照射損傷, 東京大学出版会, (1979)178
- 19) F. H. Eisen, Phys. Rev., 123 (1961) 736
- 20) J. W. Corbett and J. C Bourgoïn, Defect Creation in Semiconductor, Ed. by J. W. Corbett and L.M. Slifkin, Point Defect in Solids vol. 2, Plenum Press, (1975)34
- 21) D. K. Sadana, H. Choksi, J. Washburn, P. F. Byrne and N. W. Cheung, Appl. Phys. Lett., 44(1984)301
- 22) T. Sands, D. K. Sadana, R. Gronsky and J. Washburn, Appl. Phys. Lett., 44 (1984)874
- 23) W. G. Opyd, J. F. Gibbons, J. C. Bravman and M. A. Parker, Appl. Phys. Lett., 49(1986)974

- 24) M. Taniwaki, H. Koide, N. Yoshimoto, T. Yoshiie, S. Ohnuki, M. Maeda and K. Sassa: J. Appl. Phys., 67(1990)4036
- 25) M. Taniwaki, H. Koide, T. Yoshiie, Y. Hayashi and H. Yoshida, J. Non-Cryst. Solids, 117/118(1990)745
- 26) 西秀敏, 照射損傷とアニール効果, 半導体イオン注入技術, 蒲生健次編, 産業図書, (1986)87
- 27) D. Kleitman and H. J. Yearian, Phys. Rev., 108(1957)901
- 28) A. M. Myasnikov and N. N. Gerasimenko, G. Ghibaudo, C. Christofides ed., Effect of Disorder and Defects in Ion-Implanted Semiconductors: Electrical and Physicochemical Characterization, Academic Press, (1997)257
- 29) Yu. A. Danilov and V. S. Tulovchikov, Soviet Phys. Semiconductors, 14(1980)197
- 30) G. L. Destefanis and J. P. Gailliard, Appl. Phys. Lett., 36(1980)40
- 31) S. K. Maksimov, E. A. Pitirimova and P. V. Pavlov, Radiation Effect, 66(1982)95
- 32) H. W. Alberts, Materials Res. Soc. Symp. Proc., 27(1984)335
- 33) S. J. Pearton, A. R. Von Neida, J. M. Brown, K. T. Short, L. J. Oster, and U. K. Chakrabarti, J. Appl. Phys., 64(1988)629
- 34) R. Callec, P. N. Favennce, M. Salvi, H. L. Haridon and M. Gauneau, Appl. Phys. Lett., 59(1991)1872
- 35) M. Gauneau et. al., J. Appl.Phys., 73(1993)2051
- 36) C. Lin et. al., Nucl. Instrum, Meth., B96(1995)872

第 2 章

- 1) N. Nitta, M. Taniwaki, T. Suzuki, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, Material Transactions, 43 (2002), 674
- 2) 新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正, 日本金属学会誌, 64(2000), 1141
- 3) M. Taniwaki, N. Nitta, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, KURRI Progress Report 1999, The Research Reactor Institute, Kyoto University, (1999)73
- 4) D. J. Mazey and R. S. Nelson, Radiation Effects, 1(1969)229
- 5) D. K Sadana, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B7/8(1985)375
- 6) M. Taniwaki, H. Koide, N. Yoshimoto, T. Yoshiie, S. Ohnuki, M. Maeda and K. Sassa: J. Appl. Phys., 67(1990)4036

- 7) M. Taniwaki, H. Koide, T. Yoshiie, Y. Hayashi and H. Yoshida, *J. Non-Cryst. Solids*, 117/118(1990)745
- 8) M. Taniwaki, M. Yanaba, T. Yoshiie and Y. Hayashi, *Defect Diffus. Forum*, 95/98 (1993)989
- 9) M. Taniwaki, T. Yoshiie, H. Koide, M. Ichihashi, N. Yoshimoto, H. Yoshida and Y. Hayashi, *J. Appl. Phys.*, 66(1989)161
- 10) D. Kleitman and H. J. Yearian, *Phys. Rev.*, 108(1957)901
- 11) Y. Homma, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5(1987)321
- 12) S. J. Pearton, A. R. Von Neida, J. M. Brown, K. T. Short, L. J. Oster, and U. K. Chakrabarti, *J. Appl. Phys.*, 64(1988)629
- 13) R. Callec, P. N. Favennce, M. Salvi, H. L'Haridon and M. Gauneau, *Appl. Phys. Lett.* 59(1991)1872
- 14) R.Callec and A. Poudoulec, *J. Appl. Phys.*, 73(1993)4831
- 15) M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie, *Proc. Int. Conf. On Solid-Solid Phase Transformations '99*, (1999)425
- 16) I. H. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 53(1982)1698
- 17) B. R. Appleton, O. W. Holland, D. B. Poker, J. Narayan and D. Fathy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B7/8(1985)639
- 18) K. Thommen, *Phys. Rev.* 174(1968)938-945; erattum, *Phys. Rev.*, 179(1969)920
- 19) J. P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods*, 174(1980)257
- 20) F. C. Frank, *Phil. Mag.*, 44(1953)854

第 3 章

- 1) N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002), 1799
- 2) N. Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, *KURRI Progress Report 2000*, The Research Reactor Institute, Kyoto University, (2001)78
- 3) Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, *KURRI Progress Report 2001*, The Research Reactor Institute, Kyoto University, (2002)68
- 4) N. Nitta, M. Taniwaki, T. Suzuki, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, *Material Transactions*, 43 (2002), 674

- 5) 新田紀子,谷脇雅文,鈴木朝夫,林禎彦,佐藤裕樹,義家敏正,日本金属学会誌, 64(2000), 1141
- 6) M. Taniwaki, N. Nitta, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, KURRI Progress Report 1999, The Research Reactor Institute, Kyoto University, (2000)73
- 7) F. H. Eisen, Phys Rev., 123 (1961) 736
- 8) L. Bosio, JCPDS card 31-0539, J. Chem. Phys., 68 (1978)
- 9) J. P. Biersack and L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods, 174(1980)257
- 10) M. Kiritani, Y. Shimomura and S. Yoshida, J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1624
- 11) 石野菜, 照射損傷, 東京大学出版会, (1979)
- 12) K.C. Russell, Acta. Met., 19(1971)753

第 4 章

- 1) 西秀敏, 照射損傷とアニール効果, 半導体イオン注入技術, 蒲生健次編, 産業図書, (1986)87
- 2) M. Taniwaki, T. Yoshiie, H. Koide, M. Ichihashi, N. Yoshimoto, H. Yoshida and Y. Hayashi, J. Appl. Phys., 66(1989)161
- 3) 飯田修一他編, 物理定数表, 朝倉書店, (1969)84
- 4) H. C. Casey and G. L. Pearson, Diffusion in semiconductors, J. H. Crawford and L. M. Slifkin Ed., Point Defects in Solid, vol. 2, Plenum Press, (1975)225

第 5 章

- 1) D. Kleitman and H. J. Yearian, Phys. Rev., 108(1957)901
- 2) G. L. Destefanis, J. P. Belle, J. M. Ogier-Collin and J. P. Gaillard, Nuclear Instruments and Methods, 182/183 (1981), 637
- 3) M. Shaana, R. Kalish and V. Richter, Nuclear Instruments and Methods in Physics research, B7/8(1985)443
- 4) 赤崎勇編, 一族化合物半導体, 培風館, (1994)148
- 5) L.A. Christel and J. F. Gibbons, J. Appl. Phys., 52 (1981)5050
- 6) 飯田修一他編, 物理定数表, 朝倉書店, (1969)54
- 7) H. F. Swanson, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ., 539, 3(1954)14
- 8) M. McWhan, J. Chem. Phys., 45(1966)2508

- 9) L. Banus, J. Appl. Phys., 40(1969)409
- 10) M. Kabalkina, Sov. Phys. Dokl., 8(1965)917
- 11) J. W. Corbett, J. C. Bourgoin, Defect creation in semiconductors, J. H. Crawford and L. M. Slifkin Ed., Point Defects in Solid, vol. 2, Plenum Press, (1975)96
- 12) F. H. Eisen, Phys. Rev., 135(1964) A1394
- 13) F. Seitz and J. S. Koehler, Solid State Phys., 2(1956)307
- 14) Yu. A. Danilov and V. S. Tulovchikov, Soviet Phys. Semiconductors, 14(1980)197

第 6 章

- 1) N. Nitta and Taniwaki, Nuclear Instruments and Methods B, 206(2003)482
- 2) Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie, KURRI Progress Report 2002, The Research Reactor Institute, Kyoto University, (2003)76
- 3) 寒川哲臣, 材料の科学と工学, 39 (2002) 31
- 4) R. Notzel, J. Temmyo, T. Furuta, T. Takamura, Appl. Phys. Lett., 65(1994)457
- 5) E. Kuramochi et al., Appl. Phys. Lett., 65(1997)1655
- 6) 皆藤孝, 材料科学, 38 (2001)184

第 7 章

- 1) M. Taniwaki, T. Yoshiie, H. Koide, M. Ichihasi, N. Yoshimoto, H. Yoshida and Y. Hayashi, J. Appl. Phys., 66(1989)161
- 2) B. R. Appleton, O. W. Holland, D. B. Poker, J. Narayan and D. Fathy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B7/8(1985)639
- 3) A. M. Myasnikov and N. N. Gerasimenko, Chap. 8, G. Ghibaudo, C. Christofides ed., Effect of Disorder and Defects in Ion-Implanted Semiconductors: Electrical and Physicochemical Characterization, Academic Press, (1997)257
- 4) 赤崎勇編, - 族化合物半導体, 培風館, (1994)148
- 5) C. Casey and G. L. Pearson, Diffusion in semiconductors, J. H. Crawford and L. M. Slifkin Ed., Point Defects in Solid, vol. 2, Plenum Press, (1975)225
- 6) G. L. Destefanis and J. P. Gailliard, Appl. Phys. Lett., 36(1980)40
- 7) J. W. Corbett and J. C Bourgoin, Defect creation in semiconductor, Ed. by J. W. Corbett and L.M. Slifkin, Point Defect in Solids vol. 2, Plenum Press(1975)34

本研究に関する研究業績

論文

- (1) N. Nitta, M. Taniwaki, T. Suzuki, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
Formation of Anomalous Defect Structure on GaSb Surface by Low Temperature
Sn Ion-Implantation, Material Transactions, 43 (2002), 674-680.

同様の内容を金属学会誌に投稿

新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,

「低温での Sn イオン注入によって GaSb 表面に形成される特異な欠陥構造とその
形成機構」, 日本金属学会誌, 64 (2000), 1141-1147.

- (2) N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie,
Formation of Cellular Defect Structure on GaSb Ion-implanted at a Low
Temperature, Journal of Applied Physics, 92 (2002), 1799-1802.
- (3) N. Nitta and M. Taniwaki,
Novel Nano-Fabrication Technique Utilizing Ion Beam,
Nuclear Instruments and Methods B, 206(2003), 482-485.

紀要

- (1) M. Taniwaki, N. Nitta, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
Formation of an Anomalous Defect Structure on the Surface of Tin Ion-implanted
GaSb, KURRI Progress Report 1999 (The Research Reactor Institute, Kyoto
University).
- (2) N. Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
Formation of Cellular Defect Structure on GaSb Tin Ion-implanted at a Low
Temperature, KURRI Progress Report 2000 (The Research Reactor Institute,
Kyoto University).
- (3) N. Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
Effect of temperature on the defect formation in ion-implanted GaSb,
KURRI Progress Report 2001 (The Research Reactor Institute, Kyoto University).
- (4) N. Nitta, M. Taniwaki,, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
Proposal of New Nano-Fabrication Technique Utilizing Ion Beam,
KURRI Progress Report 2002 (The Research Reactor Institute, Kyoto University)

学会発表

- (1) 新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「Sn イオン注入によって形成される欠陥の TEM 解析」,
日本金属学会第 125 回秋期大会, 講演概要集 p. 320, 金沢工業大学,
1999 年 11 月 20-22 日
- (2) 新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「GaSb-60 keVSn⁺表面に形成される欠陥の TEM 解析」,
応用物理学会第 47 回応用物理学関連連合講演会, 講演予稿集 p. 1320,
青山学院大学, 2000 年 3 月 29-31 日
- (3) 新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「Sn⁺イオン注入した GaSb 表面欠陥構造形成の初期過程」,
応用物理学会第 61 回応用物理学学会学術講演会, 講演予稿集 p. 626,
北海道工業大学, 2000 年 9 月 3-7 日
- (4) 新田紀子, 近森加奈, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「イオン注入によって GaSb と InSb 表面に形成される特異な欠陥構造」
日本金属学会第 127 回秋期大会, 講演概要集 p.200, 名古屋大学,
2000 年 10 月 1-3 日
- (5) 新田紀子, 谷脇雅文, 鈴木朝夫, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「Sn⁺イオン注入した GaSb 表面欠陥構造の基板温度依存性」
応用物理学会第 48 回応用物理学関連連合講演会, 講演予稿集 p. 757,
明治大学, 2001 年 3 月 27-30 日
- (6) 谷脇雅文, 新田紀子, 林禎彦, 義家敏正,
「イオン注入によって InSb に形成される表面欠陥構造の注入量依存性」
応用物理学会第 48 回応用物理学関連連合講演会, 講演予稿集 p. 1317,
明治大学, 2001 年 3 月 27-30 日
- (7) N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi and T. Yoshiie,
Formation of Cellular Defect Structure on GaSb Ion-implanted at a Low
Temperature, The Thirteenth International Conference on Crystal Growth (ICCG-
13), Doshisha University, Kyoto, Japan, 30 July - 4 August 2001.

- (8) 三宅由希子, 山川智弘, 金子洋, 新田紀子, 谷脇雅文
「レーザーアブレーション法による -FeSi_2 薄膜の作製と評価」
日本金属学会第 130 回春期大会, 講演予稿集 p. 285, 東京理科大学,
2002 年 3 月 28-30 日
- (9) N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi, Y. Satoh and T. Yoshiie,
TEM Analysis of Anomalous Defect Structure in Ion-implanted GaSb,
International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2002),
International Conference Center Kobe, Kobe, Japan, 1-6 September 2002.
- (10) M. Taniwaki and N. Nitta,
A New Device Processing Method Using Ion-Beam,
International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2002),
International Conference Center Kobe, Kobe, Japan, 1-6 September 2002.
- (11) 新田紀子, 谷脇雅文, 林禎彦, 佐藤裕樹, 義家敏正,
「イオン照射による半導体表面微細セル構造の自己組織化的形成 - 新しい系の探索」
日本金属学会第 131 回秋期大会, 講演概要集 p.263, 大阪大学,
2002 年 11 月 2-4 日
- (12) 谷脇雅文, 新田紀子, 林禎彦, 義家敏正,
「イオンビームを利用した半導体表面の微細構造形成法」
日本金属学会第 131 回秋期大会, 講演概要集 p.298, 大阪大学,
2002 年 11 月 2-4 日
- (13) 新田紀子, 西村真未, 谷脇雅文, 林禎彦, 義家敏正,
「熱処理によるイオン注入 GaSb 表面微細欠陥の構造変化」
日本金属学会第 132 回春期大会, 講演概要集 p.327, 千葉大学,
2003 年 3 月 27-29 日
- (14) 新田紀子, 谷脇雅文, 林禎彦, 義家敏正,
「低温イオン注入によって化合物半導体表面に形成されるセル状構造」
日本金属学会第 133 回春期大会, 東京工業大学,
2004 年 3 月 30 日-4 月 1 日発表予定
- (15) 谷脇雅文, 新田紀子, 森田紗代, 大岡由佳理, 林禎彦, 義家敏正,
「点欠陥自己組織化現象を利用した半導体表面ナノ構造形成法」
日本金属学会第 133 回春期大会, 東京工業大学,

2004年3月30日-4月1日発表予定

特許

- (1) 谷脇雅文, 新田紀子, 微細パターンの形成方法および半導体装置の製造方法, 特願平 11-329838 (公開番号 2001-148354) (1999)
- (2) 谷脇雅文, 新田紀子, 微細パターンの形成方法および半導体装置の製造方法, 特願 2002-239427 (2002年8月申請)

研究費

「低温イオン注入によって半導体表面に形成されるセル状構造の成長機構の解明と構造制御」科学研究費補助金(特別研究員奨励費) 課題番号 11843, 2002年4月-2005年3月 (3,000千円)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始変らぬ御指導ならびに御鞭撻を賜りました高知工科大学工学部物質・環境システム工学科 谷脇雅文教授に深く敬意と感謝の意を表します。

イオン注入実験および多くの有益な御意見を頂いた、京都大学原子炉実験所 林禎彦技官、義家敏正教授、東北大学金属材料研究所 佐藤裕樹助教授に感謝の意を表します。

また御援助を頂いた、高知工科大学工学部物質・環境システム工学科 坂輪光弘教授、福富兀教授、高知工科大学工学部物質・環境システム工学科 鈴木朝夫教授(現：高知工科大学連携研究センター)に感謝の意を表します。

フォトルミネッセンス測定および有益な御意見を頂いた、高知工科大学工学部電子・光システム工学科 神戸宏教授に感謝の意を表します。

FIB 実験においては広島工業大学工学部知能機械工学科 小松正雄助教授、同大学工学部電子・光システム工学科 桐谷道雄教授(故人)の御協力で行ないました。感謝の意を表します。

FIB サンプルの一部は株式会社コベルコ科研の御協力で作製していただきました深く感謝致します。

FE-SEM の実験において、高知カシオ株式会社と同社 TFT 製造部プロセス技術課 馬場延明氏、小松志麻氏の御厚意で行ないました。両氏に深く感謝致します。

同様に FE-SEM の実験において、高知工科大学工学部電子・光システム工学科 河瀬靖教授(現：ロデール・ニッタ株式会社)の御厚意で行いました感謝致します。

AFM の実験においては高知工科大学工学部知能・機械システム工学科 竹内彰敏助教授の御協力で行なうことができました。深く感謝申し上げます。

いくつかの重要な参考文献は、北海道大学工学部量子物理学専攻固体量子講座 白峰賢一助手にお願いして手に入れることができました。深く感謝致します。

多くの助言を頂いた高知工科大学工学部物質・環境システム工学科 藤原弘助手に深く感謝致します。

一緒に実験を行なった、当時高知工科大学工学部物質・環境システム工学科学生 近森加奈氏、高野愛氏に深く感謝致します。

熱アニール実験においては、当時高知工科大学工学部物質・環境システム工学科学生 西村真未氏の御協力で行なうことができました。深く感謝致します。

当時高知工科大学大学院工学研究科院生 金子洋氏(現：高知カシオ株式会社)、神

谷顕太郎氏、高知工科大学大学院工学研究科院生 元田和孝氏、石川大志氏をはじめ
高知工科大学工学部物質・環境システム工学科物質工学講座谷脇研究室のみなさまに
は実験、その他において多大なる御協力を頂きました。深く感謝致します。

大学入学当初より御指導いただいた物質・環境システム工学科の先生方に深く感謝致し
ます。

最後に、励ましの言葉をかけてくれた友人、物心より援助していただいた家族に心より感
謝致します。