

氏 名	れと あんどれあ LETO ANDREA
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 4 5 7 号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	Nano stress measurements and microstructural characterization of silicon-based optical devices and semiconductors using the silica defect luminescence (シリカ欠陥ルミネセンスを用いたシリコン基盤光学素子・半 導体のナノ応力測定及び微細構造特性評価) (主査)
審 査 委 員	教授 PEZZOTTI Giuseppe 教授 荒木栄敏 教授 岡本泰則

## 論文内容の要旨

電子デバイスにおいて、残留応力が異方性や屈折率の不均一な分布を引き起こし、結晶構造の安定性を阻害することはよく知られており、これによる深刻な影響が多くの文献で報告されている。しかしながら、特に多種多様な材料からなる複雑な構造を有する電子デバイスについては、その製造過程や実装過程での残留応力の発生を回避することは困難である。特に、異種材料間の界面領域におけるセラミックス構造の安定性を改善するために、残留応力を理解することは技術的に極めて重要なことである。したがって、小型電子デバイスを製造する企業側からは、ミクロスケールでの残留応力の評価が求められており、定量的にかつ非破壊で応力解析できる手法を開発することが強く望まれている。

申請者が所属する研究室では、カソードルミネセンス (CL) 分光分析法を用いて数ナノメートルオーダーの局所空間における応力の定量評価を行い、新しい実験手法を確立した研究実績がある。この測定法は、測定試料のカソードルミネセンスバンドが残留応力や外部応力に対して応力依存性を有し、一次関数的にバンド位置がシフトする現象 (piezospectroscopy (PS) 効果) に基づいている。この応力測定評価法は、半導体デバイス、誘電体材料、生体材料などの高度な技術を有する多くの先進材料に対して応用が可能である。このようなナノスケールでの応力測定は、材料科学における根本的な問題を解明する手がかりを与え、無機材料の構造や物理特性に対する深い解釈が得られることが期待できる。さらに、電子工学や生物医学といった様々な分野において、次世代のナノテクノロジーデバイスの設計や加工の改善に寄与するものと考えられる。

本研究は、格子欠陥に起因するカソードルミネセンス (CL) バンドを用いて、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) のようなガラス材料に生じる残留応力を求めようとするものである。格子欠陥 (結晶格子間や置換型イオン、あるいは空孔) による発光スペクトルは古くからアモルファスや非化学量論的材料のナノ構造の決定に使用されてきた。このような分光学的アプローチの背景にある基本的な考え方は、欠陥の発光特性が欠陥自体の構造状態だけでなく、その周囲のホスト構造の状態にも影響を及ぼすという点にある。このような観点から、不純物あるいは意図的に添加した発光イオン

による発光スペクトルは、アモルファス材料の化学的、結晶学的解析に用いることができる。本研究では、半導体デバイスの構成ユニットとして用いられているシリコンオキサイドフィルムの重要性を考慮して、シリカガラスの点欠陥に起因する発光スペクトルの問題に取り組み、低い加速電圧によって発光を制御することで電子プローブを絞り、従来のレーザーによる蛍光励起プローブでは不可能なナノメートルスケールでの高い空間分解能を可能とした測定手法を開発した。さらに、この手法を応用して、SEM 画像を求めた位置で波長シフトのスペクトル画像を検出し、その波長シフトから PS 応力検量により応力を算出することで、SEM 画像を応力分布図に変換する方法を開発した。

本研究では、この PS 法を光ファイバーに適用した。光ファイバー内の残留応力は、主にコアとクラッド部分の熱膨張率の違いによる熱応力と粘度の違いによる機械的応力とが重なりあって発生する。最終的な光ファイバーは、プリフォーム成形後にクラッド構造の中に埋め込まれ、中央にコアを構築するような形態を取る。走査型電子顕微鏡を用いて電子励起ルミネセンス測定を行い、ナノメートルスケールでの空間分解能でコアとクラッド界面での正確な応力測定を行った。熱膨張率の差から生じる引張残留応力と粘度の差から生じる圧縮残留応力のバランスによって、光ファイバーの信号損失量が決定されるが、クラッドに比べてコアの圧縮応力が高ければ高いほど（つまりコアの屈折率がクラッドの屈折率に比べて大きいほど）損失は少なくてすむことを明らかにした。また、ファイバーの製造過程で発生した残留応力が光ファイバーの信号損失にどのように関係しているのかを明らかにし、残留応力がコアとクラッドの屈折率の相違を緩和していることがわかった。

次に、シリカ基盤金属酸化物半導体（MOS）デバイスや伝導/非伝導性パターンに PS 法を適用した。さらに、Si/SiO<sub>2</sub>MOS デバイス表面の残留応力を有限要素法（FEM）解析によって得られた主応力分布図と比較検討を行った。これに加えて、CL プローブ応答関数を用いた応力解析に対する試みも行った。材料に勾配の大きな残留応力分布が存在する場合、プローブサイズが大きい状態で電子ビームをスキャンすると得られる残留応力の値は大きく平均化され、応力の値が低く見積もられる。このような問題を解決するため、加速電圧に応じて変化する応力値を、CL プローブ応答関数を用いることで発光プローブを極小化する方法を開発した。これは、はじめに理論的に応力依存性が明らかなものに対して実験を行い、CL の残留応力依存性をシュミレーションすることで数学的モデルを確立し、次に、逆計算によって実験的にプローブの広がりの影響をデコンボリューションすることでプローブの大きさを極小化するというものであり、応力勾配の大きい材料において応力値を過大評価することなく算出することを可能にしたものである。このようなプローブ応答関数とデコンボリューション技術を組み合わせた PS 法は、シリカガラスにおけるき裂進展の現象や（き裂先端の）無限大となる残留応力を理解することなど、ガラスに対する破壊力学研究が克服すべき課題に対して大きく寄与するものと考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

電子デバイス内に発生する残留応力の存在が、異方性や屈折率の不均一な分布を引き起こして結晶構造の安定性を阻害し、デバイスの品質の低下につながることがこれまでに報告されている。したがって、

品質向上のためにマイクロ/ナノスケールでの残留応力の物性評価をすることは重要な課題である。本論文は、カソードルミネセンス(CL)分光分析法を用いて、産業的に広く使用されているシリコン基盤光学素子、半導体等の材料に対するナノスケールでの応力解析及び微細構造の評価について述べている。CLを用いた応力測定は、CLバンドが残留応力や外部応力に対して応力依存性を持ち、一次関数的にバンド位置がシフトする現象(ピエゾスペクトロスコーピー(PS)効果)に基づいている。さらなる試みとして、本論文ではCLプローブ応答関数を用いた残留応力解析を行っている。材料に勾配の大きな残留応力分布が存在する場合、プローブサイズが大きい状態で電子ビームをスキャンすると得られる残留応力の値は大きく平均化され、応力の値が低く見積もられる。このような問題を解決するため、加速電圧に応じて変化する応力値をCLプローブ応答関数を用いることで発光プローブを極小化する方法を開発している。これは、はじめに理論的に応力依存性が明らかなものに対して実験を行い、CLの残留応力依存性をシミュレーションすることで数学的モデルを確立し、次に、逆計算によって実験的にプローブの広がりの影響をデコンボリューションすることでプローブの大きさを極小化するというものであり、応力勾配の大きい材料において応力値を過大評価することなく算出することを可能にしている。このようなプローブ応答関数とデコンボリューション技術を組み合わせたPS法は、残留応力測定の信頼性向上に大きく寄与すると考えられる。以上より、本論文は学術的にも産業的にも有用であり高く評価できる。本論文の基礎となった12編の学術論文はレフェリー制度を有する学術論文に掲載され、この内6編は、申請者が筆頭著者である。

#### 【学位論文の基礎となった論文リスト】

1. Giuseppe Pezzotti, Andrea Leto, Katsuhisa Tanaka and Orfeo Sbaizero 'Piezo-spectroscopic assessment of nanoscopic residual stresses in Er<sup>3+</sup>-doped optical fibres.' *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15: 7687-7695 (2003)
2. Andrea Leto and Giuseppe Pezzotti 'Probing nanoscale stress fields in Er<sup>3+</sup>-doped optical fibres using their native luminescence.' *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16: 4907-4920 (2004)
3. Andrea Leto, Alessio Loreto, Teppei Hosokawa, Yasufumi Yabuuchi, Teodoro Valente and Giuseppe Pezzotti 'Development of nano-scale measurement techniques for stress assessment in Si-based semiconductors.' 14th Iketani Conference PSEA'04, New frontiers of process science and engineering in advanced materials, edited by M Naka and T Yamane, published by High Temperature Society of Japan Joining and Welding Research Institute of Osaka University, 2: 353-358 (2004)
4. Atsuo Matsutani, Andrea Leto, Teppei Hosokawa, Yasufumi Yabuuchi, Kentaro Nishikata, Shigeru Kakinuma and Giuseppe Pezzotti 'Cathodoluminescence analysis of nano-scale stress in Si/SiO<sub>x</sub> semiconductors.' 14th Iketani Conference PSEA'04, New frontiers of process science and engineering in advanced material, edited by M Naka and T Yamane, published by High Temperature Society of Japan Joining and Welding Research Institute of Osaka University, 2: 359-363 (2004)
5. Andrea Leto and Giuseppe Pezzotti 'Nano stress measurement and microstructural characterization silicon-based optical devices using their native luminescence.' *Key Engineering Materials*, 287: 317-322 (2005)
6. Koichiro Hosokawa, Andrea Leto and Giuseppe Pezzotti 'Spatially resolved residual stress measurements in MOS devices using a CL piezo-spectroscopic method.' 9<sup>th</sup> Japan International SAMPE symposium & Exhibition (JISSE-9), published by Society for the Advanced of Material and Process Engineering, on a CD-ROM, edited by K Kageyama and J Takahashi, 1211-1216 (2005)
7. Akiko Takenaka, Koichiro Hosokawa, Andrea Leto, and Giuseppe Pezzotti 'Cathodoluminescence stress analysis of stressed/unstressed silica-based semiconductor devices.' 9<sup>th</sup> Japan International SAMPE symposium & Exhibition (JISSE-9), published by Society for the Advanced of Material and Process Engineering, on a CD-ROM, edited by K Kageyama and J Takahashi, 1217-1221 (2005)
8. Andrea Leto and Giuseppe Pezzotti 'Nano-scale stress measurement and property characterization of silica-based electro optical devices using their native defects luminescence.' The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, published by the American Ceramic Society on a CD-ROM, (2005)
9. Giuseppe Pezzotti and Andrea Leto 'Quantitative characterization of nano-scale residual stresses in crystalline and glassy electronic devices performed into the scanning electron microscope.' The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, published by the American Ceramic Society on a CD-ROM, (2005)
10. Giuseppe Pezzotti, Weliang Zhu, Andrea Leto, Atsuo Matsutani, Alessandro Alan Porporati 'Electron probe response function and piezo-spectroscopic behavior on semiconductor materials in presence of highly graded stress fields.' *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39: 4975-4986 (2006)
11. Andrea Leto and Giuseppe Pezzotti 'Residual Stress Assessments of Silica-Based Semiconductor Devices Using a Native Defects Cathodoluminescence (CL) Band and its Probe Response Function.' *Structures in Advanced Materials and their Joints (DIS'06)*, edited by M Naka and T Shibayanagi, published by High Temperature Society of Japan Joining and Welding Research Institute of Osaka University, 41-46 (2006)
12. Andrea Leto, Alessandro Alan Porporati, Wenlian Zhu, Martin Green and Giuseppe Pezzotti 'High-resolution stress assessments in interconnect/dielectric patterns using optically active point-defects of silica glass as stress sensor.' Accepted to *Journal of Applied Physics*

#### 【参考論文】

1. Roberta G. Toro, Graziella Malandrino, Ignazio L. Fragalà, Wan Keshu, Andrea Leto, and Giuseppe Pezzotti 'Cathodoluminescence investigation of residual stress in Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> thin films grown on (110) SrTiO<sub>3</sub> substrate by metal organic chemical vapor deposition.' Accepted to Journal of Physical Chemistry B (2006)