

## ラマン散乱を用いて SiC の物性をどのように評価するか (連載 その5)

中島信一 大阪大学 名誉教授

三谷武志 産業技術総合研究所

### 5. 極紫外顕微ラマン分光システムの構築と SiC 表層評価への応用

#### 5.1 はじめに

近年種々の連続発振(cw)レーザーと高量子効率の CCD が開発されるようになってから、極紫外(Deep Ultra Violet: DUV)領域のラマン分光法が広がりを見せるようになってきました。この領域の発展が期待されているのは測定波長領域が拡大するだけでなく、この極紫外光励起に伴う新しい現象が期待されるからです。DUV ラマン分光では、(i)ワイドギャップ半導体のナノスケール表層評価の可能性、(ii)蛍光によるラマン測定妨害の回避、(iii)共鳴ラマン効果による信号増大、(iv)高温物体のラマン測定に及ぼす熱輻射妨害の回避などの効果が期待されます。産業技術総合研究所の私達のグループでは関東経済産業局の地域新生コンソーシアム研究開発事業の助成を受けて、顕微ラマン顕微鏡システムを構築しました。DUV ラマン顕微鏡の詳細とその応用については文献 1, 2 を参照して下さい。DUV 光の光源としては種々のレーザーが開発されていますが、私達は安定で長時間使用できるアルゴンイオンレーザーの二通倍波を使用してラマン散乱測定を行いました。

本稿では私達が構築したDUV顕微ラマン分光システムの構成、性能について述べ、この分光法の応用として SiC や  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  などのワイドギャップ半導体の表面層、表面加工層、超薄膜に対する評価、解析を行った結果を紹介します。また極紫外ラマン分光法の応用については「SiC アライアンス:ラマン散乱を用いて SiC の物性をどのように評価するか」のシリーズ 2, 5, 6 を参照して下さい。

#### 5.2 極紫外顕微ラマン分光システムの構成と性能

試作した DUV ラマン分光器システムの構成は可視域のトリプル型ラマン分光器の構成とほぼ同等です。図1に装置の外観を示しています。DUVラマン分光システムは図2に示すように(i)光源部、(ii)顕微鏡試料室、(iii)フィルター分光器、(iv)分散分光器、(v)CCD 検出器の部分に分けられます。またフィルター分光器の代わりにエッジフィルターを用いる事が可能になっています。

##### 5.2.1 極紫外励起光源

励起レーザー光源にはアルゴンレーザー(488 nm)の2倍高調波である 244 nm の cw 発振線を用いています。光源から試料までの光路には誘電体多層膜による反射ミラーを用いて、反射損失を抑えており、光源出力はヘッドのところで最大 100mW で、レーザーヘッドから試料までの光路のスループ

ットは 34%でした。

### 5.2.2 顕微鏡部

私達の試作した分光システムでは DUV レーザー光を試料に照射し、ラマン散乱光を集光するために(i)カセグレイン型反射対物鏡と(ii)蛍石と石英の組み合わせレンズによる透過型対物鏡を準備しました。対物鏡に対する最小スポット径  $r$  は  $r=0.6 \lambda / \text{NA}$  で与えられます。(ii)の対物鏡の開口数(NA)は 0.4 で、 $\lambda = 224 \text{ nm}$  ですから、最小スポット径、即ち空間分解能は $\sim 340 \text{ nm}$ となっています。

### 6.2.3 主分散分光器と CCD 検出器

私達は分散分光器として焦点距離1.5mのリロマウント分光器を使用し、回折格子として刻線数が 2400 本/mm のエシユレット回折格子を使用しました。分光器筐体土台にはスパーインバーを用いており、周辺温度変動に対する分光器筐体の熱膨張によるゼロ点ドリフトを抑えています。この分光器は光を光路に 2 回通過させて分散を 2 倍にする double pass 方式に切り替えられるようになっています。244nm の極紫外領域では single pass 配置の場合、本分光器の逆線分散は  $40 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  で、double pass 配置に対しては  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  なので、スリット幅を  $100 \mu\text{m}$  とした場合に予想される波数分解能は  $1 \text{ cm}^{-1}$  です。ラマン信号検出器としてオープンエレクトロード型素子を用いた液体窒素冷却 CCD 検出器(ピクセルサイズ:  $26 \times 26 \mu\text{m}$ 、素子数:  $400 \times 1024$ )を採用しました。

## 5.3 試作装置の性能評価

私達が試作した DUV ラマン分光装置の性能を評価するためダイヤモンド結晶のラマンスペクトルを測定しました。私達が試作した分散分光器の逆線分散は double pass 配置の場合、入射スリット幅を  $100 \mu\text{m}$  に取ると、予想される波数分解能は  $1 \text{ cm}^{-1}$  となります。ダイヤモンド結晶(type IIa)の  $1332 \text{ cm}^{-1}$  バンドのラマンスペクトルを種々のスリット幅に対して測定した結果を図 3(a)に示します。図 3(b)に測定したラマンバンドの幅(FWHM)をスリット幅の関数としてプロットしました。スリットを閉めていくとバンド幅は一定値に収斂し、到達最小幅は  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  でした。純粋なダイヤモンドのラマンバンドの幅は  $1.6 \text{ cm}^{-1}$ 、窒素を 800ppm 含むダイヤモンドで  $2.8 \text{ cm}^{-1}$  と報告されています[6]。試料の窒素濃度が分からないので確かなことは言えませんが、測定で得られた  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  の幅はスリットのスペクトル幅と試料の intrinsic な幅との convolution になっていると考えられます。この極紫外分光器の波数分解能は、可視域での焦点距離 1m クラスの分光器に対する波数分解能に匹敵しています。

## 5.4 共鳴ラマン効果

共鳴ラマン効果に特徴的な事象として(1)ラマンバンドの強度増大 と、(2)極性物質における多重 LO フォノン(multi LO phonon)バンドの出現があります。SiC は間接遷移型半導体であって、推定され

る直接遷移ギャップは6-8 eV ですから、244 nm の DUV レーザー光に対しては未だ完全共鳴が起こらず、準共鳴の状態にあると言えます。従って SiC に対しては顕著な共鳴効果は観測されていません。レーザー光(波長=244 nm)のエネルギーが 5.08 eV なので、 $\alpha$ -SiC は完全に共鳴状態にあるとは言えませんが図 4 に示すように、特に 4H-SiC の FLA バンド と TO(A<sub>1</sub>)バンドが DUV 光に対して強度が増大する共鳴効果が現れています。

### 5.5 AlGa<sub>x</sub>N の共鳴ラマン効果(多重 LO フォノンの出現)

レーザー光のエネルギー( $\hbar\omega$ )が直接遷移型半導体のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) に接近したときラマン散乱強度が著しい増大を示します。また直接遷移型半導体では ( $\hbar\omega \geq E_g$ ) である時に多重 LO フォノンバンドの出現が見られます。Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N のバンドギャップエネルギー ( $E_g=3.4$  eV) と DUV 光エネルギーとは少し違っていますが、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶系で Al の混晶比を増していくと  $E_g$  がレーザーエネルギー (5.08 eV;  $\lambda=244$  nm) に近づいていき、図 5 に示すように多重 LO フォノンバンドが観測されるようになります。混晶比  $x$  が 0.4 の Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶では  $E_g$  は 4.22 eV となり、5 次の LO フォノン線まで観測されました。以上の結果は極紫外領域でも共鳴ラマン効果を使えばラマン散乱が高い効率で観測できることを示しています。

### 5.6 表面層厚さの評価測定: 加工層(イオン注入、研磨)とエピ層での実例

DUV ラマンの大きなメリットは半導体表面層からの信号を下地からの強い信号に妨害されずに測定できることです。ワイドギャップ半導体は可視光に対して透明なので可視レーザー光は試料内部に侵入します。従って可視光ラマン散乱では試料内部から放出される強い信号は表面層からの信号を凌駕してしまうので、表面層からの信号を分離して計測することが困難になります。しかし DUV レーザーを用いると侵入長に相当する厚さの表面層だけを評価できます。固体における光の侵入長は吸収係数  $\alpha$  の逆数で与えられますが、ラマン散乱の場合入射光と散乱光が共に吸収されますから後方ラマン散乱配置で計測される領域の厚さ  $d$  (ラマン侵入長)は  $d=1/(2\alpha)$  となります。ちなみに 244 nm の DUV 光に対する Si、Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N、SiC に対するラマン侵入長はそれぞれ 5、20、100 nm になります。

DUV 光が SiC の加工層または表面膜に止まって、下地基板に侵入していないことを実測で確かめた例をお見せしましょう。ドナー不純物をドーブし、ラマン散乱で LOPC モードが観測される n 型 4H-SiC 基板に 0.5  $\mu$ m 厚のエピタキシャル層を積んだ試料を作り、244 nm の DUV 光、488 nm の可視光、同じく 488 nm 光を用いた共焦点顕微鏡でラマンスペクトルを測定しました。図 6 に示すように DUV 光励起ではエピ膜からの信号が凌駕しているに対して、可視光測定では基板からの LOPC モードがエピ膜からのシャープなバンドに重畳して観測されます。共焦点配置では基板からの信号は弱くなっていますが、まだ残っています。

## 5.7 高温物体の DUV ラマン測定

DUV ラマン測定の利点として高温物体のラマン測定があります。可視光を励起光として用いた場合、高温物質から放出される熱輻射が近赤外～可視域にあり、その強いバックグラウンド光によってラマン信号が隠されてしまう事が起こります。極紫外光を光源とした場合はこの熱輻射光の遮蔽を避けることができます。Zouboulis らは 266 nm レーザーを用いてサファイアのラマンスペクトルを 1700°C で測定しており[7]、また八島らは 1500°C でジルコニアのラマンスペクトルを 363.8nm 励起光を用いて測定しています[8]。Kuball らは 244 nm 励起光を用いて AlGaIn の共鳴ラマンスペクトルを 1100°C で測定し、高温での歪み増大を検出しています[9]。

## 5.8 SiC のコメット欠陥のラマン測定

SiC のイオン注入層の 4H-SiC エピタキシャル膜内にコメットと呼ばれる欠陥が発生することが知られています。このコメット欠陥はエピ膜と基板との界面を起点として 4H-SiC の領域にサンドイッチされた形で 3C-SiC 領域が成長し、それが表面に露出した構造になっていることが DUV ラマン測定でエピ表面域を調べることから明らかになりました[10]。

シリーズ(2)では DUV ラマン散乱による極性面の判定、(5)では DUV ラマン散乱によるイオン注入の評価、シリーズ(7)では研磨層の DUV ラマン散乱の実測について紹介しています。最後に、DUV ラマン散乱が SiC 表面層評価の強力な手法となることをあらためて強調しておきたいと思います。

## 文献

- [1] S. Nakashima, H. Okumura, T. Yamamoto and R. Shimidzu, *Applied spectroscopy*, 58, 224 (2004).
- [2] 中島信一、三谷武志、奥村元、*分光研究* 55, 295 (2006).
- [3] S. Nakashima, T. Mitani, J. Senzaki, H. Okumura and T. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 97, 123507 (2005).
- [4] S. Nakashima, T. Kato, S. Nishizawa, T. Mitani, H. Okumura, and T. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 153, G319 (2006).
- [5] S. Nakashima, T. Mitani, T. Tomita, T. Kato, S. Nishizawa, H. Okumura, and H. Harima, *Phys. Rev. B* 75, 115321 (2007).
- [6] N. V. Surovtsev, I. N. Kupuriyanov, V. K. Malinovsky, V. A. Gusev, and Yu. N. Pal'yanov, *J. Phy. Condens. Matter* 11, 4767 (1999).
- [7] S. Zouboulis, D. Rensch and M. Grimsditch, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1 (1998).
- [8] M. Yashima, M. Kakihana, R. Shimidzu, H. Fujimori, and M. Yoshimura, *Appl. Spectrosc.* 51, 1224 (1997).

[9] M. Kuball, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, D. N. Batchelder, S. Clur , and O. Briot, Phys. Stat. Sol. (b) 215,105 (1999).

[10] T. Tomita S. Matsuo, T. Okada, T. Kimoto, H. Matsunami, T. Mitani, S. Nakashima, Appl. Phys. Lett. 87, 241906 (2005).

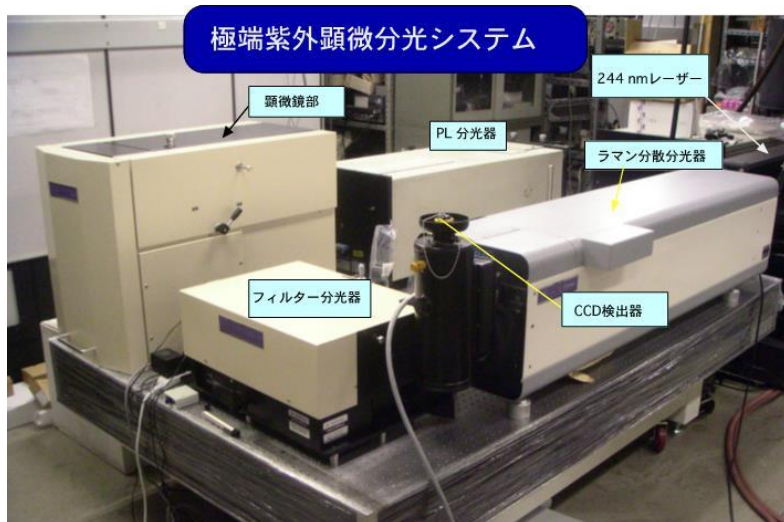


図1 極紫外顕微分光システムの外観図。

## DUV Raman microscope system

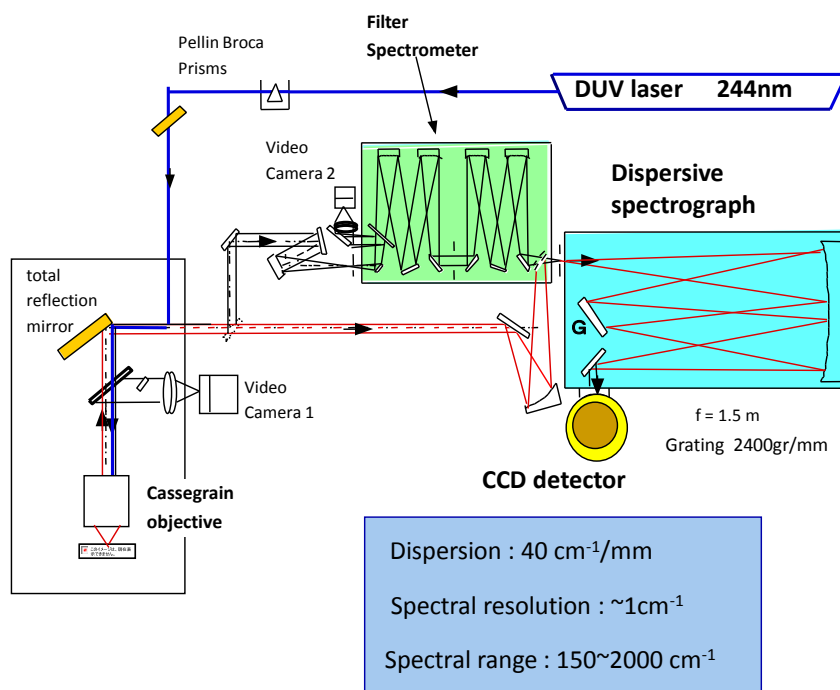


図2 極紫外顕微分光計の光路図。

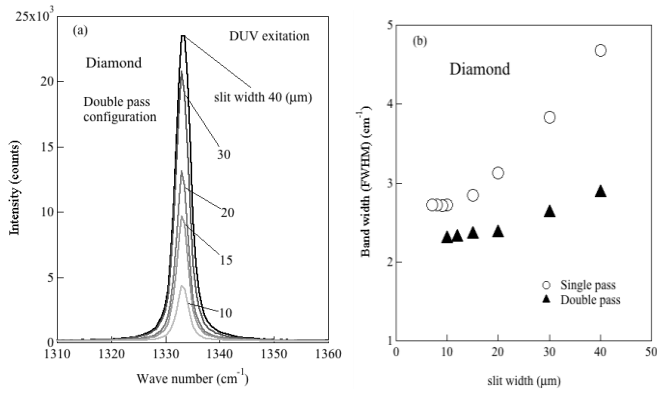


図3 ダイヤモンド結晶のDUV ラマンスペクトル。(a)double pass 配置分散分光器で種々のスリット幅に対するラマンスペクトルを測定した。(b)1332 cm<sup>-1</sup>モードの半値幅(FWHM)をスリット幅の関数としてプロットした。

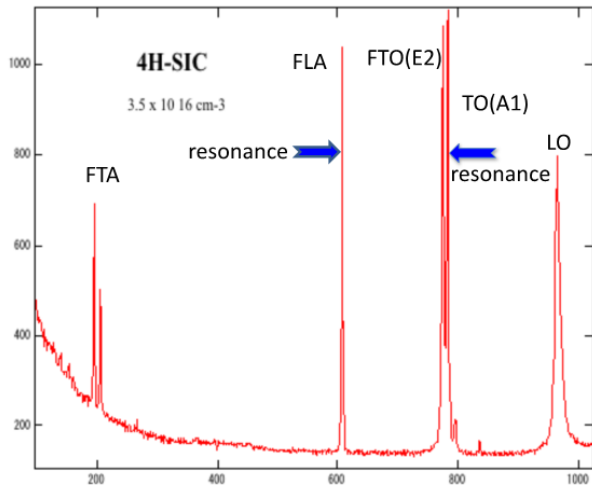


図4 244nm のDUV 光励起による4H-SiCの共鳴ラマンスペクトル。

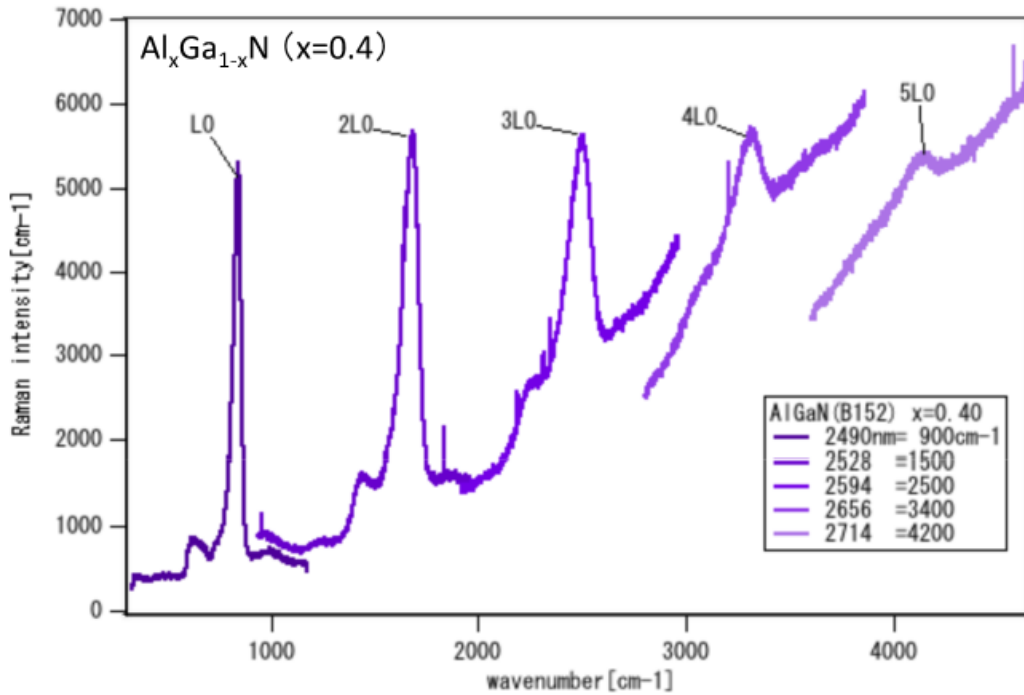


図5  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0.4$ ) 混晶のDUVラマンスペクトル。励起光は244 nm レーザー。5次までの多重LOフォノンが観測される。

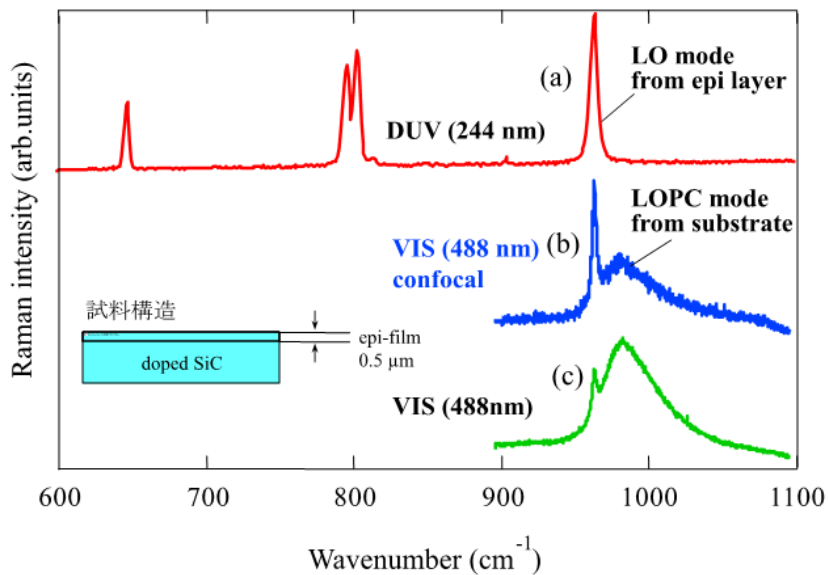


図6 異なるレーザー光励起に対して測定した4H-SiC エピタキシャル膜のラマンスペクトルの比較。  
(a) DUV(244nm)光励起、(b) 可視(488 nm) 光励起、共焦点配置、(c) 可視(488 nm) 光励起。